

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 544.6.018

ГРНТИ 31.15.19, 31.15.33, 31.17.15, 29.19.04, 29.19.11, 29.19.17

Инв. №

ПРИНЯТО:	УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"	Государственный заказчик Министерство образования и науки Российской Федерации
От имени Руководителя организации _____/ Иванов А.О. /	От имени Государственного заказчика _____/ _____ /

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 2 этапа

Государственного контракта

№ П2093 от 03 ноября 2009 г. и Дополнению от 26 марта 2010 №1,

Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"	
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.	
Проект: Физико-химия структурно-разупорядоченных перовскитов и формирование материалов с целевыми свойствами на их основе	
Руководитель проекта: Николаевна/ _____	/Догодаева Екатерина ФИО

Екатеринбург
2010 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П2093 от 3 ноября 2009г и Дополнению от 26 марта
2010 № 1 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для
государственных нужд

Организация-Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М.
Горького"

Руководитель темы:

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Догодаева Е. Н.
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Тарасова Н. А.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Косарева О. А.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Печерских Н. А.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Филинкова Я. В.
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 88 с., 1 ч., 50 рис., 1 табл., 10 источн.,

Ключевые слова: электролиты, электродные материалы, мембраны, сенсоры, катализатор, топливные элементы, кристаллическая структура, электротранспортные свойства

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № П2093 "Физико-химия структурно-разупорядоченных перовскитов и формирование материалов с целевыми свойствами на их основе." (шифр "НК-391П") от 03 ноября 2009 по направлению "Водородная энергетика" в рамках мероприятия 1.3.2 "Проведение научных исследований целевыми аспирантами.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Физико-химическое исследование структурно-разупорядоченных перовскитов и формирование материалов с целевыми свойствами на их основе. Целью II этапа исследований является комплексная аттестация сложнооксидных материалов по транспортным свойствам, определение чисел переноса носителей заряда, установление природы взаимовлияния кислородной протонной и катионной подсистем на формирование доминирующего типа проводимости, испытание в качестве материала для мембраны топливного элемента и газового сенсора на $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

Методы:

1)Метод электрохимического импеданса; 2)метод Аржанникова (кислородопроницаемости); 3)"4-х контактный" метод измерения электропроводности; 4)метод ЭДС; 5)метод измерения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода

Инструментарий:

1. Анализатор элементного состава СПАРК-1М; 2)атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo Thermo Electron; 3)атомно-абсорбционный спектрометр Solaar 6M Thermo Electron; 4)исследовательский комплекс на базе ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700; 5)прибор синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 PC/4/H LUXX; 6) лазерный анализатор распределения частиц по радиусам SALD-7101; 7)автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics; 8)прибор для термомеханического анализа TMA 202/1/G (NETZSCH);

9)оптические микроскопы CX-41 и BX-51 (Olympus); 10)термовесы Pyris 1 TGA Perkin-Elmer; 11)дилатометр DIL 402 C (Netzsch); 12)атомно-силовой микроскоп Explorer (ThermoMicroscopes); 13)электрохимический комплекс производства ООО «Элинс»; 14)компьютеры Intel Core Duo, лицензионное программное обеспечение; 15)ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ»; 16)ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления»

Полученные результаты:

Материалы экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем не менее 2 п.л.), включая:- аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований;- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;- модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей;- рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию. Копии не менее 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе	10
2 Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований	13
2.1 Экспериментальные методы, необходимые для понимания изучаемого предмета исследования	13
2.1.1 Подготовка образцов для измерения электрических характеристик	13
2.1.1.1. Приготовление керамики	13
2.1.1.2. Нанесение электродов	13
2.1.2 Задание парциального давления паров воды	13
2.1.3 Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода	14
2.1.3.1. Измерение электропроводности	14
2.1.3.2. Задание парциального давления кислорода	14
2.1.4 Метод электрохимического импеданса	16
2.1.4.1. Измерение электропроводности	16
2.1.4.2. Основы метода	16
2.1.5 Метод Аржанникова (метод кислородопроницаемости)	17
2.1.6 Измерение электропроводности 4-х контактным методом	19
2.1.6.1. Подготовка образцов	19
2.1.6.2. 4-х контактный метод измерения электропроводности.	20
2.1.7 Измерение чисел переноса методом ЭДС	21
2.1.7.1. Теоретические основы метода	21
2.1.7.2. Методика проведения эксперимента	21
2.2 Результаты экспериментальных исследований	23
2.2.1 Транспортные свойства составов $A_4B'_2B''_2O_{11}$	23
2.2.1.1. Общая электропроводность в сухой и влажной атмосферах	23
2.2.1.2. Исследование кислородно-ионной проводимости по методу Аржанникова (метод кислородопроницаемости)	24
2.2.1.3. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода	27
2.2.1.4. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для образца $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$	30
2.2.2 Транспортные свойства составов $Sr_{6-2x}Nb_{2+2x}O_{11+3x}$ и $Sr_3CuNb_2O_9$	34
2.2.2.1. Общая и парциальные электропроводности (сухая атмосфера)	34
2.2.2.2. Общая и парциальные электропроводности (влажная атмосфера)	39
2.2.2.3. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для образца $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$	45
2.2.2.4. Зависимость электропроводности от температуры парциального давления кислорода для образца $Sr_3CuNb_2O_9$	50
2.2.3 Транспортные свойства составов $Ba_3In_2ZrO_8$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$	51

Общая электропроводность в сухой и влажной атмосферах	51
2.2.4 Транспортные свойства состава $Ba_4Na_2W_2O_{11}$	54
2.2.4.1. Исследование электропроводности в сухой и влажной атмосферах	54
2.2.4.2. Измерение чисел переноса	58
2.2.5 Испытание электролитов в качестве элементов электрохимических устройств	61
2.2.5.1. Датчик влажности (H_2O/H_2)	61
2.2.5.2. Испытания электролита модельного ТОТЭ	62
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований	65
3.1 Модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей	68
3.2 Рекомендации по возможности использования результатов проведенных НИР в реальном секторе экономики	70
4 Публикация результатов НИР	71
4.1 Общие сведения	71
4.2 Экспертные заключения	72
4.3 Копии Статей	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	88

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяются следующие обозначения и сокращения

$V_O^{\bullet\bullet}$	- вакансия кислорода
V_O^X	-структурная вакансия кислорода
i, R	-ток, сопротивление
$\sigma_{ion}, \sigma_{el}, \sigma_H^+$	-ионная, электронная, протонная проводимость
pO_2, pH_2O	-парциальное давление кислорода. паров воды
$\sigma(\sigma_{общ})$	-общая электропроводность
$t_{ион}$	-число переноса ионов
E_a	-энергия активации
E	-электродвижущая сила (ЭДС)
r_A, r_B, r_O	-радиус атомов А, В, О
χ_c	-сопряженная проводимость по кислороду
t	-фактор толерантности
ТГ	-термогравиметрия
O_O^{\times}	- атом кислорода в регулярной позиции
$(OH)_O^{\bullet}$	- гидроксильная группа в подрешетке кислорода
$t_{ион}$	-число переноса ионов
$t_{(H)}$	-кажущееся число переноса протонов
$[V_O^S]$	- вакансия кислорода в структуре соединения
O_i''	-междоузельный кислород
h^{\bullet}	-электронная дырка
r_A, r_B, r_O	-радиус атомов А, В, О
t	-фактор толерантности

ВВЕДЕНИЕ

В рамках исследований в области водородной энергетики вслед за проблемой поиска и создания материалов встает задача исследования их функциональных свойств на предмет возможности их использования в электрохимических устройствах.

В последние годы достаточно активно ведутся исследования перовскитоподобных фаз, обладающих некомплектной кислородной подрешеткой. Фазы на основе двойных перовскитов (криолитов, эльпасолитов) интересны с точки зрения кислородно-ионной проводимости. Кроме того, способность диссоциативно интеркалировать воду вызывает интерес к ним как к высокотемпературным протонным проводникам. Целенаправленное модифицирование таких структур позволяет управлять уровнем кислородно-ионной проводимости. Материалы, полученные на основе таких фаз, могут быть использованы в качестве материалов для высокотемпературных газоразделительных мембран, газовых сенсоров, мембран для высокотемпературных топливных элементов.

Однако в связи с бурно развивающимися исследованиями в области водородной энергетики встает вопрос о создании полифункциональных материалов, обладающих проводящими свойствами по разным типам носителей (O^{2-} , e , H^+). Матрица двойного перовскита $A_4(B'B'')_2O_{11}$ является очень перспективной для создания таких полифункциональных фаз, поскольку высокая толерантность структуры позволяет проводить замещения различного рода. Принципиально возможно введение в В-подрешетку элементов с переменной степенью окисления, что должно обеспечить повышение уровня электронной составляющей проводимости. К существенным преимуществам использования сложных оксидов с преобладающей электронной проводимостью в топливных элементах можно отнести возможность замены платины и традиционных электродных материалов.

Весьма перспективными являются фазы на основе двойных перовскитов $A_4(B'B'')_2O_{11}$, где А- щелочноземельный элемент, B' -Sr, In, 3d-элемент, B'' - Nb, Ta, Zr. Логично предположить, что такие системы как структурные аналоги двойных перовскитов (криолитов) должна проявлять способность диссоциативно интеркалировать воду, что обеспечит появление протонной составляющей проводимости. Следовательно, материалы, созданные на основе таких замещенных фаз, могли бы обладать селективной активностью по кислороду и водороду.

На настоящий момент остается дискуссионным вопрос о принципиальной возможности интеркаляции воды в структуру фаз, содержащих элементы в неустойчивых степенях окисления, а также её влияние на транспортные свойства таких сложных оксидов. Обсуждается существование новых форм нахождения водорода в фазах с высокой долей электронной проводимости. Высказываются мнения о существовании гидридной проводимости в сложнооксидных фазах.

Протонные твердые электролиты обладают преимущественным транспортом ионов водорода, что может быть использовано в различных электрохимических устройствах. При пропускании через электролит постоянного тока можно осуществлять селективный транспорт протонов. На этом принципе основана работа электрохимического водородного насоса, электролизера для получения водорода, водяного насоса, газового сенсора на H_2O .

1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе

Наиболее значимыми проблемами в области водородной энергетики является поиск и создание оптимально сочетающихся материалов для эффективной работы электрохимических устройств. Анализ современного состояния проблем получения материалов и элементов для них показывает, что до сих пор остаются нерешенными технологические задачи синтеза порошков, из которых затем формируются изделия с контролируемыми целевыми свойствами. Отсутствие оптимальных технологий синтеза порошков с контролируемым химическим составом и получения на их основе газоплотных, термически прочных покрытий с заданными целевыми свойствами, а также проблемы связанные с устойчивостью материалов, их химической и механической несовместимостью, и как следствие, деградацией устройств в целом, сдерживают коммерческое использование топливных элементов.

Поэтому важной материаловедческой задачей является поиск перспективных материалов, обладающих химической и механической стабильностью в широком диапазоне температур и активностей кислорода, с регулируемой величиной электронной составляющей проводимости при сохранении необходимого уровня ионного транспорта, а также разработка способов сочленения материалов в виде газоплотных и пористых покрытий.

На первом этапе работы были поставлены следующие основные задачи: обзор научных информационных источников по тематике проблемы за период 1998 – 2008 гг.; написание аналитического обзора по исследуемой проблеме со сравнительной оценкой вариантов возможных решений проблемы; проведение синтеза структурно-разупорядоченных перовскитов; рентгенографическая аттестация полученных соединений; изучение каталитических свойств полученных соединений; сборка и аттестация оригинальных установок для измерения транспортных свойств сложнооксидных материалов при вариации параметров среды (T , pO_2 , pH_2O).

Анализ научных информационных источников показал, что до сих пор остаются нерешенными технологические задачи синтеза порошков, из которых затем формируются изделия с контролируемыми целевыми свойствами. Отсутствие оптимальных технологий синтеза порошков с контролируемым химическим составом и получения на их основе газоплотных, термически прочных покрытий с заданными целевыми свойствами, а также проблемы связанные с устойчивостью материалов, их химической и механической несовместимостью, и как следствие, деградацией устройств в целом, сдерживают коммерческое использование топливных элементов.

В результате проведения экспериментальных исследований научно-исследовательской работы по I этапу были получены составы, относящиеся к классу

структурно-разупорядоченных перовскитов. Из ряда составов с частичным замещением в В-подрешетке на 3d-элемент, методом твердофазного синтеза были получены фазы $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, где $\text{Э} = \text{Mn}, \text{Cu}$, ряд составов из области гомогенности твердого раствора $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ и $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$. Фазы $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{MnCrNb}_2\text{O}_{11}$ получены с помощью разработанной и опробованной методики получения из жидких прекурсоров «химическими методами».

Рентгенографический анализ составов общей формулы $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_{11}$ показал, что исследуемые фазы обладают кубической симметрией и характеризуются структурой одинарного перовскита. Образец $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ характеризуется тетрагональной симметрией. Для твердого раствора $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ рентгенографически подтверждена область гомогенности, которая лежит в пределах $0 \leq x \leq 0.55$. Образцы характеризовались кубической симметрией с удвоенным перовскитным параметром.

Образцы составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ были получены методом твердофазного синтеза. Рентгенографический анализ показал, что фазы обладают структурой одинарного перовскита. Полученные структурные данные хорошо согласуются с литературными, в частности, для Sr-аналога, состава $\text{Sr}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, что позволяет предположить, что фазы характеризуются статистическим распределением вакансий кислорода

Также был проведен синтез составов $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$. Все образцы были получены методом твердофазного синтеза. Рентгенографический анализ показал однофазность состава $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$. Установлено, что он обладает структурой двойного перовскита, что говорит об преимущественно упорядоченном расположении катионов в В-подрешетке. Составы $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ однофазными не получены даже после 480 часов выдержки. Образец с предполагаемым составом $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ состоит из двух фаз: основная фаза является кубической, вторая фаза - карбонат стронция. Для $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ основную фазу можно охарактеризовать как кубическую, кроме того, в образце также присутствует примесная фаза неустановленной природы.

Проведено исследование каталитической активности фаз $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ и $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в реакции парциального окисления метана. Установлено, что все катализаторы начинают работать при температуре выше 400°C . Наилучшие результаты достигнуты для Cu-содержащих образцов, для которых степень превращения метана при 750°C достигает 100%.

Для изучения транспортных свойств синтезированных составов были собраны установки, позволяющие проводить исследование при варьировании условий внешней среды ($p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$, T): установка для измерения электропроводности от парциального давления кислорода, установка для измерения чисел переноса методом ЭДС, система для задания влажности атмосферы.

Объем работ, предусмотренный по первому этапу Государственного контракта, выполнен полностью. Осуществлен обширный поиск литературных источников и проведен их анализ. Проведен синтез структурно-разупорядоченных перовскитов; осуществлена их рентгенографическая аттестация; изучены каталитические свойства. Собраны и аттестованы оригинальные установки для измерения транспортных свойств сложнооксидных материалов. Представлен научно-технический отчет.

2 Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

2.1 Экспериментальные методы, необходимые для понимания изучаемого предмета исследования

2.1.1 Подготовка образцов для измерения электрических характеристик

2.1.1.1. Приготовление керамики

Образцы готовили в виде таблеток диаметром 8-10 мм и толщиной 1-3 мм. Прессование осуществляли на ручном прессе под давлением ~150 МПа. В качестве пластификатора использовался раствор натурального каучука в толуоле. Спекание таблеток проводили на воздухе при температуре 1300°C в течение 24 часов.

2.1.1.2. Нанесение электродов

На предварительно подготовленную поверхность спеченных образцов наносили платиновые электроды. Для их приготовления использовали мелкодисперсную платиновую пасту, смешанную со спиртовым раствором канифоли. Вжигание электродов проводили при температуре 1000-1100°C в течение 2 часов.

2.1.2 Задание парциального давления паров воды

Транспортные свойства исследуемых фаз изучались в атмосферах различной влажности. Сухую атмосферу задавали непрерывно циркуляцией воздуха через концентрированную серную кислоту и порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p_{H_2O}=10^{-4}$ атм). Влажную атмосферу получали барботированием воздуха через насыщенный раствор бромида калия KBr ($p_{H_2O}=0.02$ атм).

Для предотвращения карбонизации керамики проводилось улавливание углекислого газа. Удаление углекислого газа в сухой атмосфере проводилось с помощью реактива АСКАРИТ, в состав которого входит твердая щелочь, во влажной - с помощью 30% раствора $NaOH$.

Аттестация установок по заданию парциального давления паров воды осуществлялась в помощью датчика влажности НН 3610 фирмы Honeywell, предназначенный для измерения относительной влажности от 0 до 90% (с погрешностью 2%) в интервале температур от +60°C до -40°C. Датчик выдает сигнал в виде постоянного напряжения 1-4 В, которое прямо пропорционально относительной влажности. Абсолютная влажность рассчитывается из относительной с учетом температуры датчика: $P_{H_2O} = \text{отн.вл.}\% \times P_{H_2O}(t^{\circ}C)_{\text{нас.пар.}}$. Датчик влажности и датчик температуры находились в

трубке, через которую идет поток воздуха с заданной влажностью из ротаметра. Трубка помещена в криостат с регулируемой температурой.

2.1.3 Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода

2.1.3.1. Измерение электропроводности

Измерения электропроводности проводили двухконтактным методом с использованием прибора ИПИ-3. Экспериментальные данные получали в интервале температур 500 – 1000⁰С - при различных парциальных давлениях кислорода и в атмосферах различной влажности. Удельную электропроводность исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{уд} = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{l}{S} \right), \quad (2.1)$$

где l – толщина образца (см); S – площадь поверхности поперечного сечения (см²), для цилиндрического образца $S = \pi r^2$, где r – значение радиуса (см); R – сопротивление образца (Ом). Соответственно, при логарифмировании получаем:

$$\lg \sigma = \lg(l/S) - \lg R, \quad (2.2)$$

Перед измерениями ячейка выдерживалась до равновесия в нужной атмосфере (сухой или влажной) (см. пункт 3.4).

2.1.3.2. Задание парциального давления кислорода

Установка для измерения электропроводности позволяла производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода $0,21 \div 10^{-20}$ атм.

Температуру задавали регулятором ВРТ-3 (точность $\pm 3^{\circ}\text{C}$), контролировали с помощью термопары ПП в комплекте с вольтметром В2-38.

Давление кислорода задавали и контролировали с помощью «кислородного насоса» и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твёрдого электролита на основе ZrO_2 . Теоретические основы и техника соответствующих измерений изложены в работе [1].

Конструктивная схема ячейки представлена на рисунке 2.1.

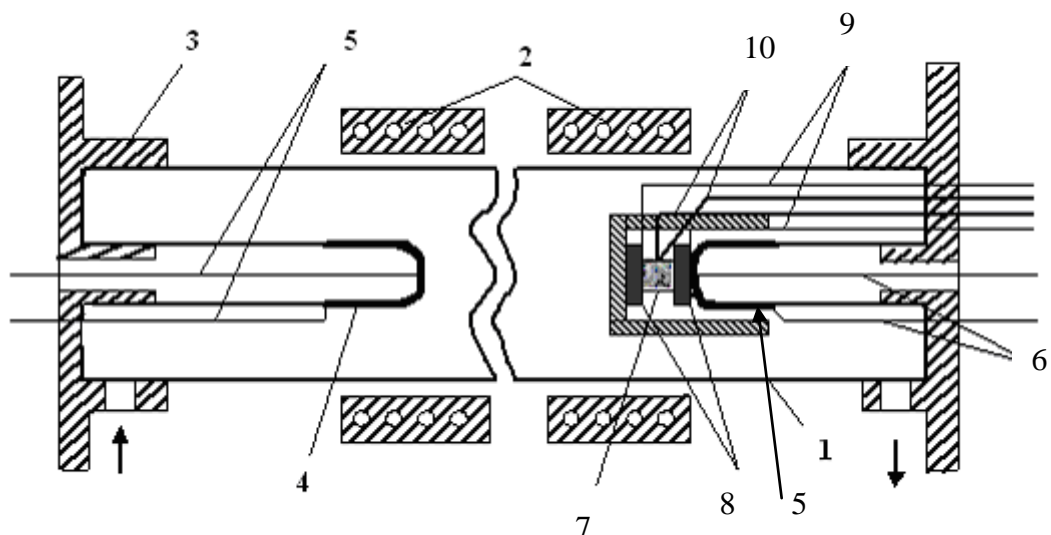


Рисунок 2.1 - Схема ячейки по измерению зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе.

На алундовую трубу (1), помещенную в печь с силиконовыми нагревателями (2), надеты водоохлаждаемые фланцы (3). К крышкам фланцев присоединены пробирки из твердого электролита (4) - электрохимический насос, (5)-электрохимический датчик. Платиновые токоподводы (6), соединенные с платиновыми поверхностями пробок позволяют измерять ЭДС, величина которой связана с парциальным давлением кислорода вне и внутри ячейки соотношением:

$$E = RT/4F \cdot \ln(pO_{2\text{внутр}}/pO_{2\text{внеш}}) \quad (2.3)$$

Непосредственно вблизи датчика расположен образец (7), помещенный между двумя платиновыми электродами (8), токосъемы которых (9) выведены из ячейки и позволяют фиксировать сопротивление образца. Температура вблизи исследуемого объекта контролируется термопарой (10).

ЭДС измеряли при помощи цифрового вольтметра В7-40/3. В качестве электрода сравнения использовали воздушный электрод, и значения парциального давления кислорода рассчитывали по формуле:

$$\lg pO_2 = -20.159/T \cdot E(\text{мВ}) - 0.69 \quad (2.4)$$

Точность измерения давления кислорода определяется условиями работы датчика. Для атмосферы свободного кислорода в смеси с аргоном в диапазоне $pO_2 = 1 \dots 10^{-5}$ атм и температуры 870-1270К она составляет 0,36-3,6%.

О достижении равновесия в системе «образец – газовая фаза» при $T = \text{const}$ и $pO_2 = \text{const}$ судили по постоянству значений измеряемой величины сопротивления.

2.1.4 Метод электрохимического импеданса

2.1.4.1. Измерение электропроводности

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц – 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3. Относительная погрешность измерения составляющих импеданса составляла в среднем 0.3–0.5% (в зависимости от величин измеряемого импеданса и рабочей частоты).

Измерения выполняли двухконтактным методом в интервале температур 200-1000°C при варьировании давления паров воды в атмосфере.

Систематическая погрешность измерения электропроводности, обусловленная точностью используемых измерительных приборов, выражается следующим образом:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta R}{R} + 2\frac{\Delta r}{r} \quad (2.5)$$

Для стандартного образца с геометрией $l = 0.2$ см, $r = 0.5$ см и максимальной погрешностью измерения сопротивления 0.5 %, она составляла не более 2%.

2.1.4.2. Основы метода

Метод импедансной спектроскопии основан на измерении полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот. Величина тока, проходящего через сопротивление R при приложении разности потенциалов U , определяется законом Ома:

$$I = \frac{U}{R} \quad (2.6)$$

и не зависит от частоты приложенного напряжения. Конденсатор блокирует прохождение постоянного тока; проходящий через него переменный ток описывается выражением:

$$I = i\omega \cdot C U, \quad (2.7)$$

где ω - угловая частота, i - мнимая единица, C - емкость.

Закон Ома можно записать в виде:

$$I = \frac{U}{Z^*(\omega)} \quad (2.8)$$

$Z^*(\omega)$ – полное сопротивление (импеданс) цепи, которое включает в себя действительную и мнимую части:

$$Z^*(\omega) = Z' - iZ'' \quad (2.9)$$

При последовательном соединении сопротивления и емкости оно определяется выражением:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = R - \frac{i}{\omega C} \quad (2.10)$$

При параллельном R и C соединении складываются обратные величины омического

и емкостного сопротивления, рассчитывается обратная величина импеданса - адмиттанс цепи A^* . Импеданс при этом представляется следующим образом:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{A^*} = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^2} = \frac{R}{1 - \omega^2 RC^2} + i\omega RC \quad (2.11)$$

Графическая зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Z' и Z'' называется годографом импеданса или его спектром. В простейшем случае при параллельном соединении R и C годограф импеданса представляет собой окружность с центром, лежащим на оси Z' , при их последовательном соединении – луч, идущий параллельно оси Z'' [2, 3].

Расчет объемного сопротивления проводили с помощью компьютерной программы “Equivalent circuit” (B.A. Boukamp).

2.1.5 Метод Аржанникова (метод кислородопроницаемости)

Основой измерительной установки служит специальная электрохимическая ячейка, которая позволяет создавать с противоположных сторон исследуемого образца требуемый перепад парциальных давлений кислорода, определять величину этого перепада, а также величин потока кислорода, диффундирующего через исследуемый образец при заданном перепаде давлений.

Измерительная схема и схематический разрез ячейки представлены на рисунке 2.2.

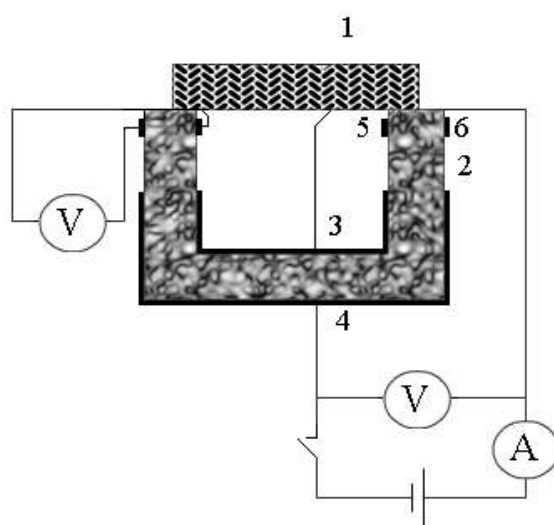


Рисунок 2.2 - Схематический разрез электрохимической ячейки для определения кислородопроницаемости и схема измерительной установки: 1- исследуемый образец; 2- твердый электролит с кислородной проводимостью; 3, 4-газодиффузионные электроды; 5, 6-дополнительная пара электродов для измерения ЭДС.

Для определения кислородопроницаемости исследуемый образец герметично соединялся с ячейкой изготовленной из керамического твердого электролита на основе диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3). Газодиффузионные электроды и токосъемы ячейки изготавливались из платины. Токосъем внутреннего электрода в месте выхода из ячейки герметизировали

газонепроницаемым высокотемпературным барий-силикатным стеклом, это же стекло использовали для герметизации соединения образца с ячейкой. Для уменьшения натечек кислорода через твердый электролит ячейки, её наружная поверхность, кроме участков, занятых электродами, также была покрыта слоем стекла.

Перепад парциальных давлений кислорода с противоположных сторон образца создавали, пропуская электрический ток между электродами и удаляя, таким образом, кислород из замкнутого газового пространства, образованного внутренней поверхностью образца полостью ячейки. В этом случае электрохимическая ячейка использовалась в качестве кислородного насоса, с помощью которого можно уменьшать парциальное давление кислорода. Наружные поверхности образца и измерительной ячейки находились в атмосфере воздуха.

Когда скорость поступления кислорода через образец в замкнутое газовое пространство внутри ячейки становилась равной скорости удаления кислорода из него, устанавливалось стационарное равновесие, и величина тока принимала постоянное значение. Эту величину использовали в расчетах.

Определение перепада парциальных давлений кислорода с противоположных сторон образца осуществляли по данным измерения ЭДС на электродах ячейки в момент отключения электрического тока. В этом случае ячейка использовалась как концентрационный гальванический элемент, т.е. служила электрохимическим кислородным датчиком. В ряде опытов использовали ячейку с дополнительной парой электродов (5,6), это позволило проводить измерения без размыкания цепи.

Строго говоря, напряжение на электродах ячейки в момент выключения тока, помимо ЭДС, включает в себя напряжение поляризации электродов. Однако, в проведенных нами исследованиях плотность тока была невелика ($<0,1 \text{ мА/см}^2$) и поляризацией можно пренебречь.

Таким образом, в процессе эксперимента мы измеряли электрический ток i , эквивалентный потоку кислорода чрез образец, и ЭДС (E), соответствующую перепаду парциальных давлений кислорода. Отношение этих величин, нормированное с учетом размеров образца, имеет размерность электропроводности и характеризует сопряженную диффузию кислорода и электронных носителей заряда в смешанных проводниках. Аржанниковым [4] предложено называть её сопряженной проводимостью по кислороду χ_c :

$$\chi_c = i / E * l / S, \quad (2.12)$$

где l и S -толщина и площадь поперечного сечения образца, соответственно.

Для определения составляющих электропроводности авторами работы [38] предложена следующая схема расчета. Ионной и электронное сопротивление исследуемого электролита описывается законом Ома:

$$i = \frac{E}{(R_{ion} + R_{el})}, \quad (2.13)$$

где R_{ion} и R_{el} - средние ионное и электронное сопротивление образца (использование средних величин вызвано тем, что эти сопротивления являются функцией pO_2).

Выразив сопротивление через удельные электропроводности:

$$R_{ion} = \sigma_{ion}^{-1} * l / S, \quad R_{el} = \sigma_{el}^{-1} * l / S \quad (2.14)$$

после несложного преобразования получается:

$$\chi_c = \frac{\sigma_{ion} * \sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} \quad (2.15)$$

Обозначим суммарную электропроводность как σ :

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{el} \quad (1.16)$$

Затем выразим величину одной и составляющих через χ_z , например:

$$\sigma_{ion} = \sigma - \chi_z \quad (2.17)$$

Сделав подстановку в (3.7), получаем:

$$\chi_z^2 - \chi_z \sigma + \chi_c \sigma = 0 \quad (2.18)$$

неопределенность, возникающая при решении квадратного уравнения, разрешается, исходя из данных о характере преобладающей проводимости исследуемого электролита.

Для решения практических задач обычно используются два предельных случая: $\chi_c \rightarrow \sigma_{ion}$ или $\chi_c \rightarrow \sigma_{el}$, которые соответствуют преимущественно электронному проводнику, либо ионному, соответственно. В этом случае необходимость в решении квадратного уравнения отпадает.

2.1.6 Измерение электропроводности 4-х контактным методом

2.1.6.1. Подготовка образцов

Исследуемые образцы готовили в виде параллелепипедов с размерами 4.8мм×1.9мм×19мм. Прессование осуществляли на ручном прессе под давлением ~150 МПа. В качестве пластификатора использовался раствор натурального каучука в толуоле. Спекание образцов проводили на воздухе при температуре 1500°C в течение 10

часов.

На одну из поверхностей спеченного образца наносились четыре электрода, путем намазывание платиновой пасты, на равном расстоянии друг от друга, которые обеспечивали контакт с электродами измерительной ячейки.

2.1.6.2. 4-х контактный метод измерения электропроводности.

Измерение электропроводности образцов осуществлялось 4-х контактным методом. Этот метод является единственным для высокопроводящих материалов. Схема метода приведена на рис.2.3.

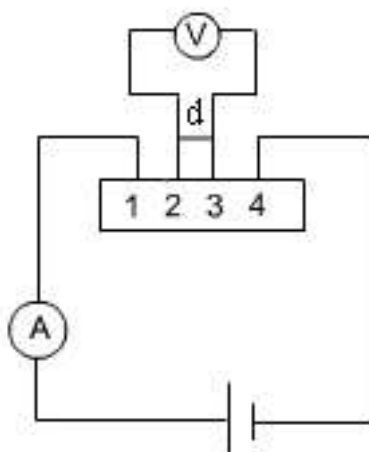


Рис.2.3 - Схема 4-х контактного метода

Напряжение прикладывалось к крайним (внешним) электродам 1,4, проводилось измерение тока в цепи и измерение падения напряжения между двумя внутренними электродами 2,3. Для измерения использовался высокоомный вольтметр. Поскольку в верхней цепи ток не идет, то поляризационные эффекты там не возникают, исключается сопротивление контактов и токоподводов. В этом случае удельная электропроводность определяется выражением:

$$\sigma = \frac{i}{E * d} * K \quad (2.19)$$

где i - сила тока во внешней цепи, А; E - падение напряжение между внутренними электродами, В; K - константа образца, см⁻¹; d -расстояние между электродами, см.

Измерения проводились в интервале температур 200-1000°C в атмосферах различной влажности.

2.1.7 Измерение чисел переноса методом ЭДС

2.1.7.1. Теоретические основы метода

Определение ионных чисел переноса проводилось методом ЭДС. Данный метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки, в которой в качестве электролита используется образец исследуемого вещества. Если электролит является смешанным кислородно-ионным и протонным проводником, то при градиенте активностей кислорода и паров воды между электродами I и II ЭДС концентрационной ячейки (E) составляет [5]:

$$E = \frac{RT}{4F} \bar{t}_{\text{ион}} \ln \frac{pO_2''}{pO_2'} - \frac{RT}{4F} \bar{t}_H \ln \frac{pH_2O''}{pH_2O'} \quad (2.20)$$

где $\bar{t}_{\text{ион}}$ - суммарное число переноса всех ионов, $\bar{t}_{(H)}$ - кажущееся число переноса протонов, которое в общем виде с учетом различных миграционных форм протонсодержащих частиц может быть представлено как: $\bar{t}_{(H)} = \bar{t}_{H^+} + \bar{t}_{H_3O^+} - \bar{t}_{OH^-}$.

При условии равенства активностей паров воды на обоих электродах $pH_2O' = pH_2O''$ второе слагаемое в формуле (2.20) исчезает, что позволяет определить среднее значение суммарного числа переноса ионов, $\bar{t}_{\text{ион}}$

В случае равенства активностей кислорода $pO_2' = pO_2''$ ЭДС концентрационной ячейки становится равной выражению:

$$E = \frac{RT}{4F} \bar{t}_H \ln \frac{pH_2O''}{pH_2O'} \quad (2.21)$$

откуда при известных значениях активностей паров воды можно рассчитать среднее значение кажущегося числа переноса протонов $\bar{t}_{(H)}$

Методом ЭДС были определены *средние* значения чисел переноса. Далее при обсуждении результатов это указываться не будет.

2.1.7.2. Методика проведения эксперимента

Измерение ионных чисел переноса проводили с использованием концентрационной ячейки с разделенными газовыми пространствами. Ячейка была помещена в трубчатую нагревательную печь, температуру которой задавали и контролировали терморегулятором "Варта" ТП403. Температуру вблизи образца фиксировали термопарой ПП. При реализации пароводяной концентрационной ячейки

различные активности паров воды задавали путем барботирования воздуха через насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}}' = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм) (внутреннее пространство) и через насыщенный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($p_{\text{H}_2\text{O}}'' = 9,6 \cdot 10^{-3}$ атм.) (наружное пространство). Контроль парциального давления паров воды осуществлялась с помощью датчика влажности НН 3610 фирмы Honeywell.

При реализации кислородной концентрационной ячейки для задания градиента активностей кислорода использовали чистый кислород, находящийся в баллоне ($p_{\text{O}_2}' = 1$ атм), и атмосферный воздух ($p_{\text{O}_2}'' = 0.21$ атм). Кислород подавали во внутреннее пространство ячейки, воздух – в наружное пространство.

Поток газов регулировали с помощью ротаметров, скорость подачи газов составляла 1 л/мин.

Значения ЭДС концентрационной ячейки фиксировали с помощью вольтметра В2-34. Для исключения паразитных ЭДС, возникающих в ячейке и не зависящих от градиентов p_{O_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$, проводили предварительные измерения в условиях равенства $p_{\text{O}_2}' = p_{\text{O}_2}''$ и $p_{\text{H}_2\text{O}}' = p_{\text{H}_2\text{O}}''$, значения которых учитывали при дальнейших расчетах.

Общая относительная ошибка измерения чисел переноса составляла 15-20%.

2.2 Результаты экспериментальных исследований

2.2.1 Транспортные свойства составов $A_4B'_2B''_2O_{11}$

2.2.1.1. Общая электропроводность в сухой и влажной атмосферах

Общая электропроводность измерялась 4-х контактным методом в температурном интервале 200-1000 °С в атмосферах различной влажности. Результаты представлены на рисунке 2.4. Для всех исследуемых составов температурная зависимость общей проводимости имела монотонный характер во всем исследуемом диапазоне. Из представленных данных видно, что понижение общей электропроводности наблюдалось в ряду $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$, $Ba_4Mn_2Nb_2O_{11}$, $Sr_4CrMnNb_2O_{11}$, $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$. (таблица 2.1) Вероятно, данная тенденция связана с уменьшением вклада электронной составляющей проводимости в этом же ряду.

Таблица 2.1 - Значения общей электропроводности, полученные при $t=970^\circ\text{C}$ для исследуемых составов.

Соединение	Значение общей проводимости $\lg \sigma, (\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ($t=970^\circ\text{C}$)
$Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$	0.255
$Ba_4Mn_2Nb_2O_{11}$	-0.637
$Sr_4CrMnNb_2O_{11}$	-0.94
$Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$	-1.74

Наибольшей проводимостью обладал образец состава $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$, при $t=970^\circ\text{C}$ значение общей электропроводности которого составило $\lg \sigma = 0.255 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Из представленных на рисунке 2.4 значений энергии активации переноса видно, что для самого высокопроводящего образца характерно наименьшее значение энергии активации ($E_a=0.34 \text{ эВ}$). С увеличением температуры зависимость выполаживалась и сопровождалась уменьшением энергии активации, что обычно характерно для фаз, проявляющих металлический характер проводимости в высоких температурах.

Для остальных составов значения энергий активации были близкими и небольшими ($\sim 0.5 \text{ эВ}$). Исследования общей электропроводности в сухой и влажной атмосферах показали, что эффект влажности не оказывает влияние на значения общей проводимости (рисунок 2.4).

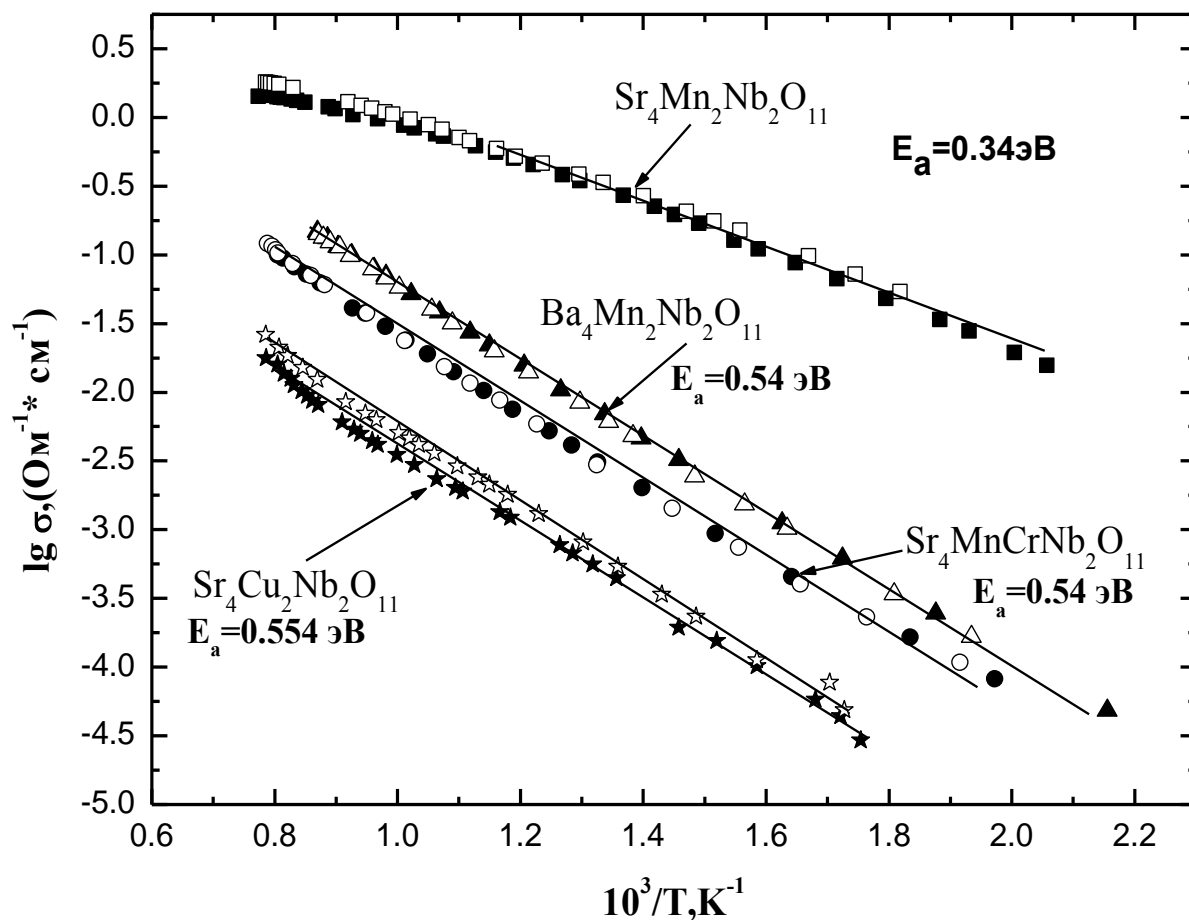


Рисунок 2.4 - Температурная зависимость общей электропроводности для образцов состава $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в атмосферах различной влажности (закрытые значки - сухая атмосфера, открытые значки – влажная атмосфера)

2.2.1.2. Исследование кислородно-ионной проводимости по методу Аржанникова (метод кислородопроницаемости)

Для вычленения кислородно-ионной составляющей проводимости образцы состава $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$ были исследованы методом Аржанникова.

Измерения проводились в широком температурном интервале 200-1000°C и атмосферах различной влажности. Результаты представлены на рисунках 2.5, 2.6.

Температурные зависимости кислородно-ионной проводимости имели монотонный характер во всей исследуемой области температур. Рассчитанные значения энергии активации характерны для кислородно-ионной проводимости и составили 0.96 эВ и 0.86 эВ для $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$, соответственно. Сопоставление величин кислородно-ионных проводимостей фаз $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов системы $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ – $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [6] демонстрирует их совпадение в пределах порядка. Т.е., при введении в В-подрешетку 3-d элемента меняется существенным образом величина электронной проводимости, кислородно-ионная проводимость остается относительно стабильной и, вероятно, определяется в первую очередь спецификой кристаллохимического строения данного класса материалов.

Варьирование влажности атмосферы не привело к значимым изменениям кислородно-ионной проводимости (рисунки 2.5, 2.6).

На рисунках 2.7, 2.8 проведено сравнение общей и кислородно-ионной проводимости для каждого состава. Как видно из представленных данных, для образца $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ различие в кислородно-ионной и общей проводимости при $t = 700^\circ\text{C}$ составляет ~ 3.3 порядка величины, а для $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$ - ~ 1.6 порядка величины. Предполагая, что значения общая электропроводность, полученные 4-х контактным методом, складываются из кислородно-ионной и электронной составляющих, то, зная величину кислородно-ионной проводимости, можно провести расчет ионных чисел переноса по формуле:

$$t_{\text{ион}} = \frac{\sigma_{\text{ион}}}{\sigma_{\text{общ}}} \quad (2.22)$$

Рассчитанные при $t = 700^\circ\text{C}$ ионные числа переноса достаточно малы и составили: 0.054% для $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и 2.4 % для $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$.

Таким образом, сравнение данных по величине кислородно-ионной и общей проводимости (рисунки 2.7, 2.8), позволяет сделать вывод, что присутствие элемента с переменной степенью окисления для составов типа $\text{Sr}_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ приводит к увеличению вклада электронной составляющей проводимости, при этом величина кислородно-ионной проводимости практически не меняется.

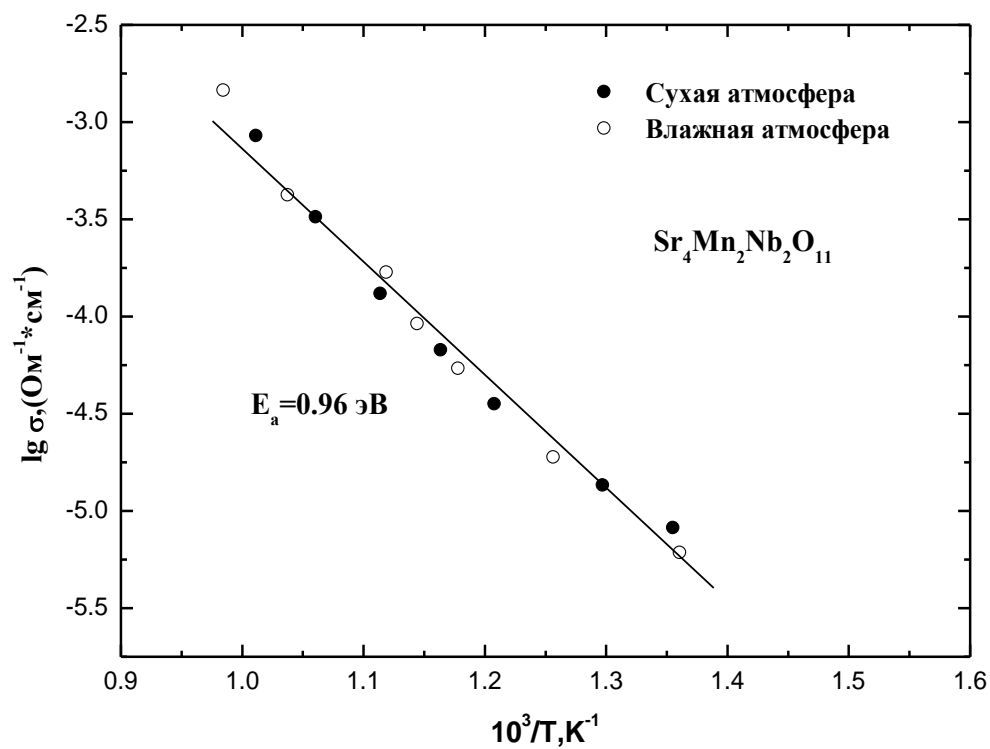


Рисунок 2.5 - Температурная зависимость кислородно-ионной проводимости в сухой и влажной атмосферах для состава $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

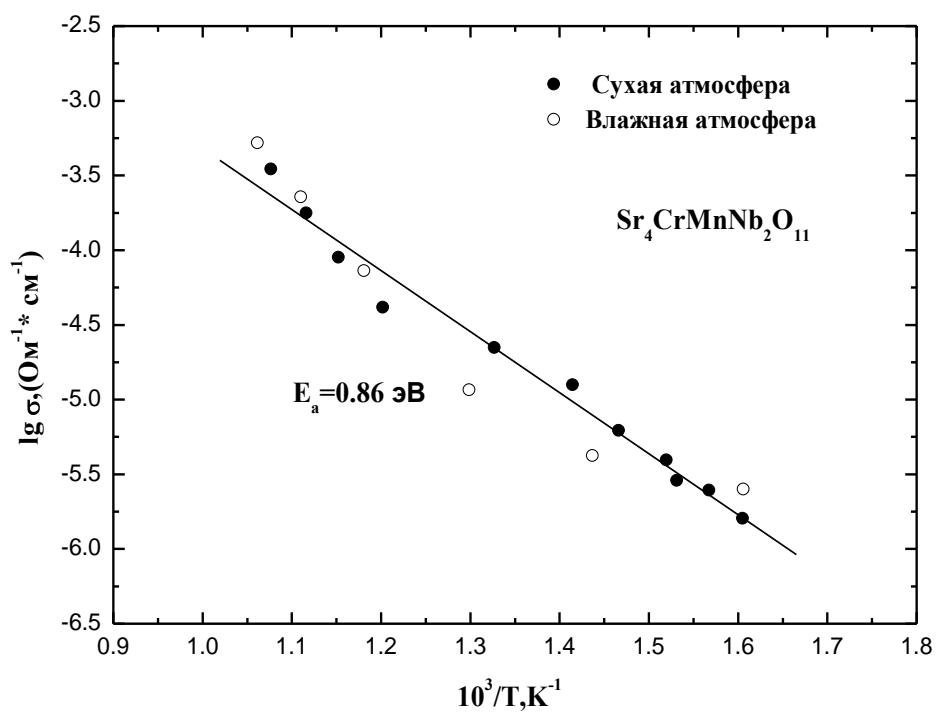


Рисунок 2.6 - Зависимость кислородно-ионной проводимости от температуры в сухой и влажной атмосферах для образца состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$

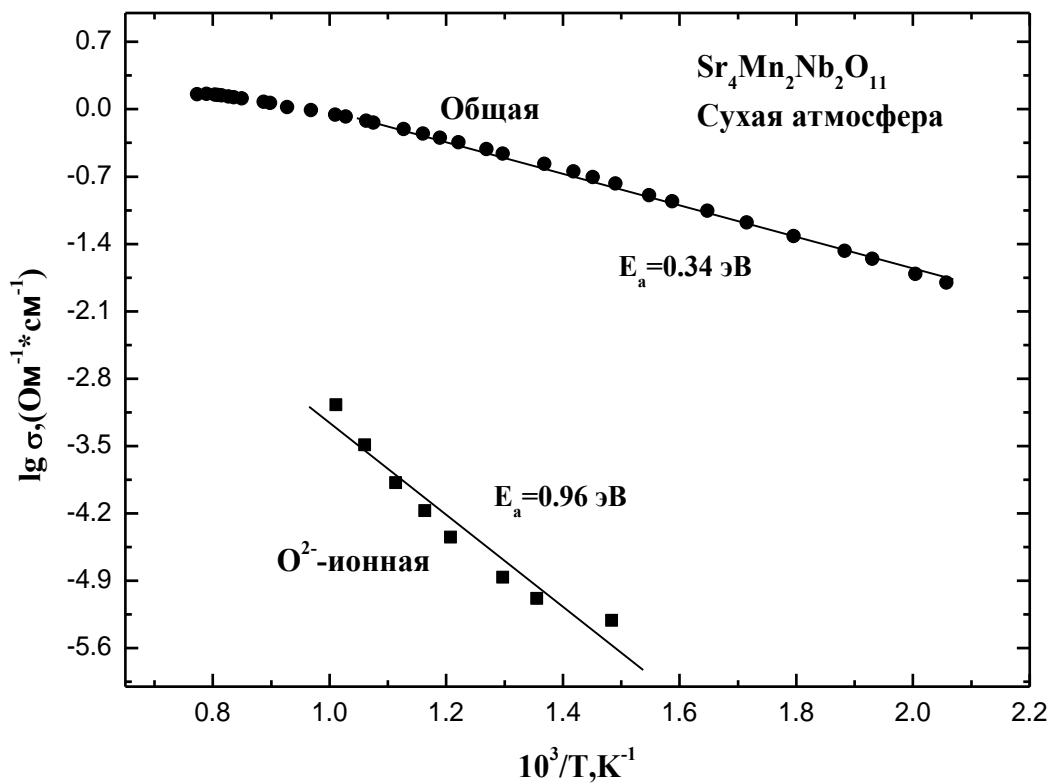


Рисунок 2.7 - Температурная зависимость общей и кислородно-ионной проводимости для образца состава $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

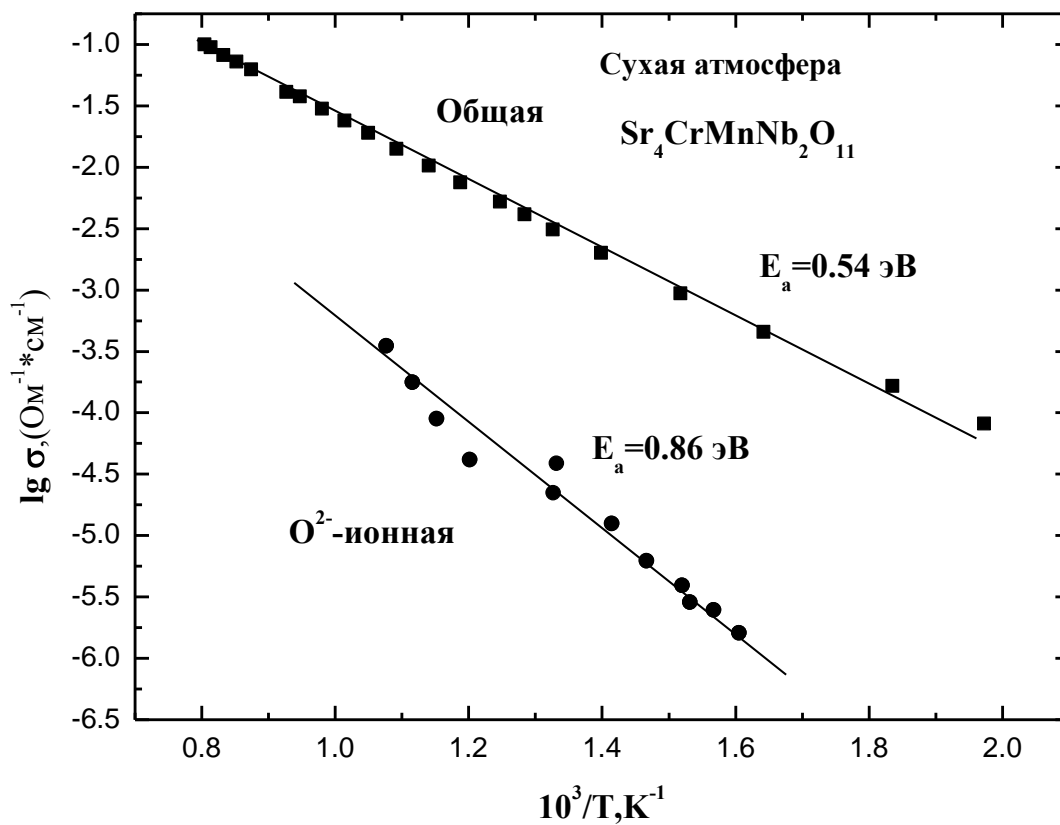


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость общей и кислородно-ионной проводимости для образца состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$

давления кислорода

АЛЬНОГО

Для более детального исследования общей электропроводности было проведено изучение зависимости проводимости от парциального давления кислорода. Данные исследования были проведены для образца состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$ в температурном интервале 600-1000°C с шагом 50°C при варьировании парциального давления кислорода ($p\text{O}_2=10^{-0.69}-10^{-20}$ атм) в атмосферах различной влажности. На рисунке 2.9 представлены изотермы проводимости.

Из представленных данных видно, что в области высоких парциальных давлений кислорода ($p\text{O}_2 > 10^{-4}$ атм) зависимости носят положительный характер, что характерно для электронной проводимости p-типа. Для области низких парциальных давлений кислорода ($p\text{O}_2 < 10^{-12}$ атм) наклон изотерм отрицательный, что указывает на преобладающий вклад электронной проводимости n-типа.

С уменьшением температуры происходило расширение области независимости электропроводности от парциального давления кислорода (область средних значений $p\text{O}_2$).

Значения общей проводимости полученные из зависимостей проводимости от парциального давления кислорода (2-х контактный метод) при $p\text{O}_2=0.21$ атм хорошо согласуются со значениями общей проводимости, полученными 4-х контактным методом (на постоянном токе) (рисунок 2.10).

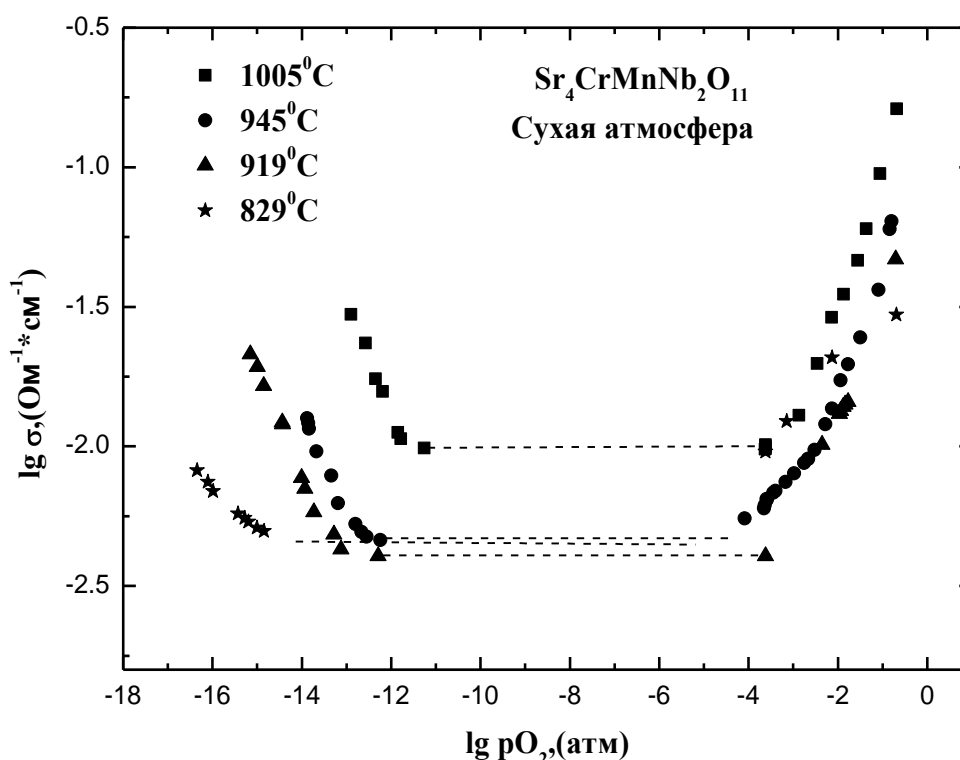


Рисунок 2.9 -. Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере для состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$

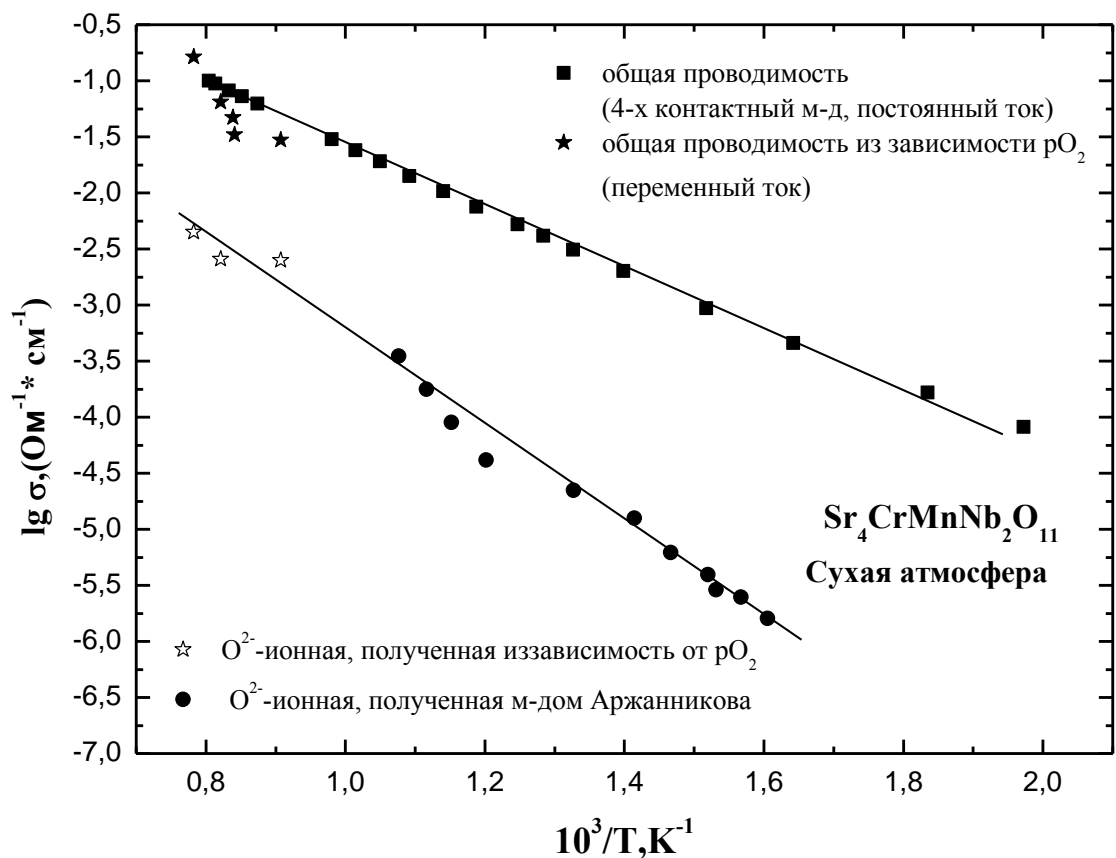


Рисунок 2.10 - Сравнение температурных зависимостей общей и кислородно-ионной проводимости, полученных различными методами для образца состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$

Если предположить, что общая электропроводность аппроксимируется ($T=\text{const}$) уравнением вида:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}} = \sigma_{\text{ион}} + K p_{\text{O}_2}^{\pm 1/4}, \quad (2.23)$$

где ионная проводимости $\sigma_{\text{ион}}$ не зависит от p_{O_2} , электронная p-типа представляется функцией $K p_{\text{O}_2}^{1/4}$, а электронная n-типа как $K p_{\text{O}_2}^{-1/4}$, проведена дифференциация проводимости на составляющие. Соответственно, кислородно-ионные числа переноса рассчитаны в соответствии с формулой: $t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma_{\text{общ}}$. На рисунке 2.10. приведены зависимости кислородно-ионной проводимости рассчитанные в соответствии с формулой (2.23) с которыми сопоставлены данный по кислородно-ионной проводимости, полученные методом Аржанникова. Хотя блок экспериментальных данных выполнен в разных температурных интервалах, но как видно, все данные удовлетворительно согласуются и описываются одной линейной зависимостью. Таким образом, величина кислородно-ионной проводимости фазы состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$ подтверждена двумя независимыми методами.

Зависимость расчетных ионных чисел переноса кислорода от p_{O_2} представлена на рисунке 2.11.

Можно заключить, что при сохранении преобладающего атомного типа разупорядочения в средней области pO_2 , на воздухе ($pO_2=0.21$ атм) доминирующей является электронная составляющая проводимости, ионные числа переноса не превышали 2% во всем исследуемом интервале температур.

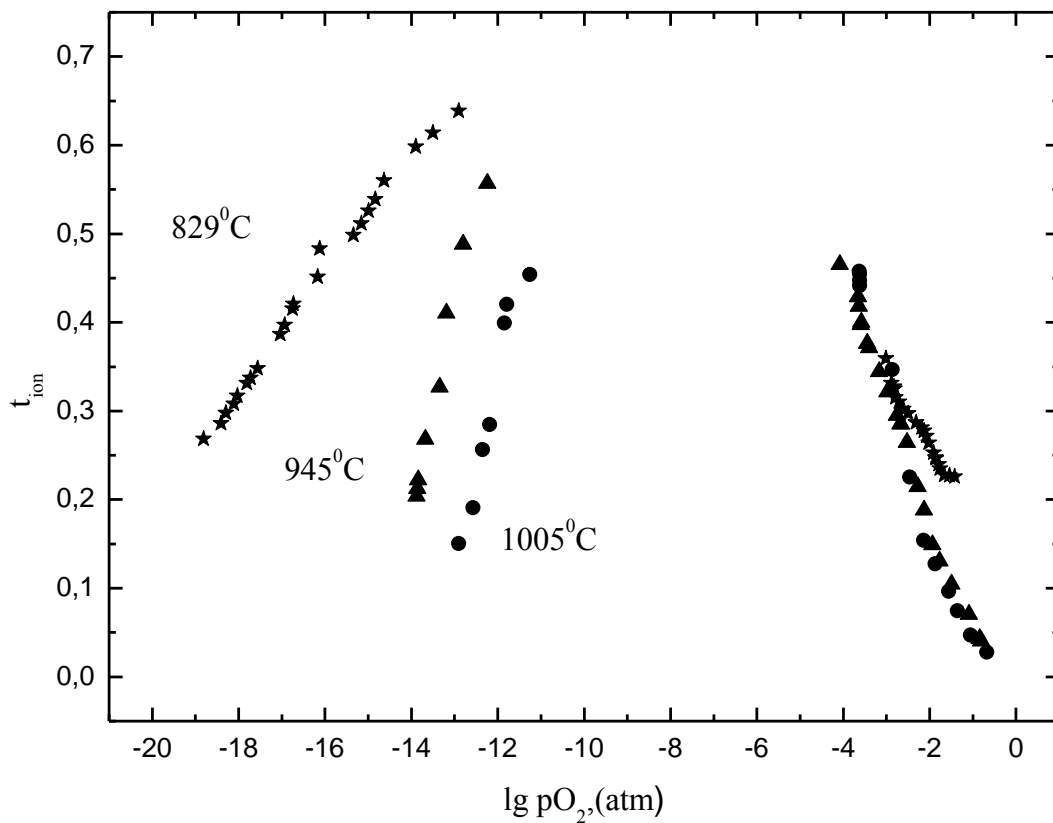


Рисунок 2.11. - Зависимость расчетных чисел переноса ионов от pO_2 для образца состава $Sr_4CrMnNb_2O_{11}$.

2.2.1.4. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для образца $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$

Было проведено изучение зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для состава $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$ в температурном интервале 600-1000°C с

шагом $\sim 50^\circ\text{C}$ при варьировании парциального давления кислорода ($p\text{O}_2=0.21\cdot 10^{-20}\text{ атм}$) в атмосферах различной влажности. На рисунке 2.12 представлены изотермы проводимости в сухой атмосфере.

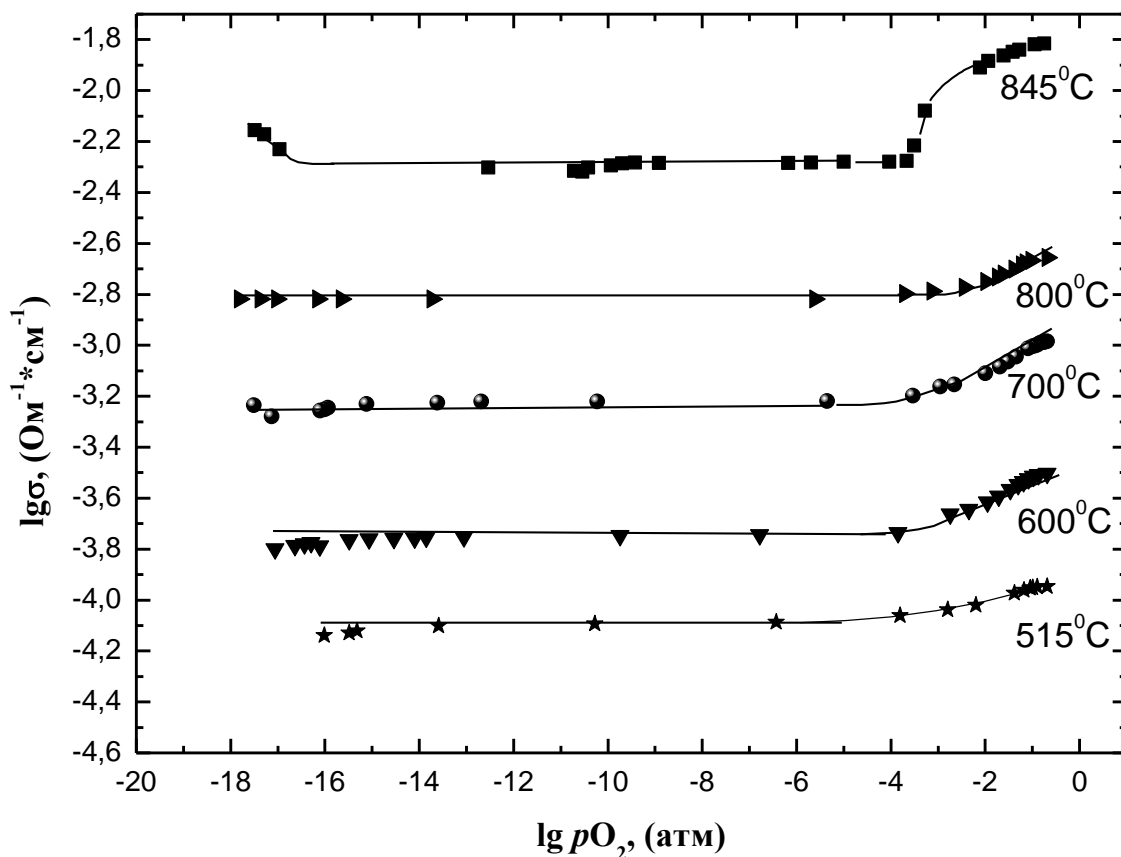


Рисунок 2.12 - Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=10^{-4}\text{ атм}$) для образца $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Из представленных данных видно, что в области высоких парциальных давлений кислорода ($p\text{O}_2 > 10^{-4}\text{ атм}$) зависимости носят положительный характер, что характерно для электронной проводимости p -типа. Для области низких парциальных давлений кислорода ($p\text{O}_2 < 10^{-12}\text{ атм}$) при температурах выше 800°C наклон изотерм отрицательный, что указывает на преобладающий вклад электронной проводимости n -типа. В средних (промежуточных) $p\text{O}_2$ электропроводность остается постоянной. Поскольку методом ЭДС было установлено, что данный образец характеризуется практически 100% электронным переносом ($p\text{O}_2 = 0.21\text{ атм}$), то можно сделать вывод, что область средних $p\text{O}_2$ (рис.2.9.) может быть описана доминирующим электронным разупорядочением.

Было проведено изучение зависимости электропроводности от парциального давления для состава $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ во влажной атмосфере (рисунок 2.13).

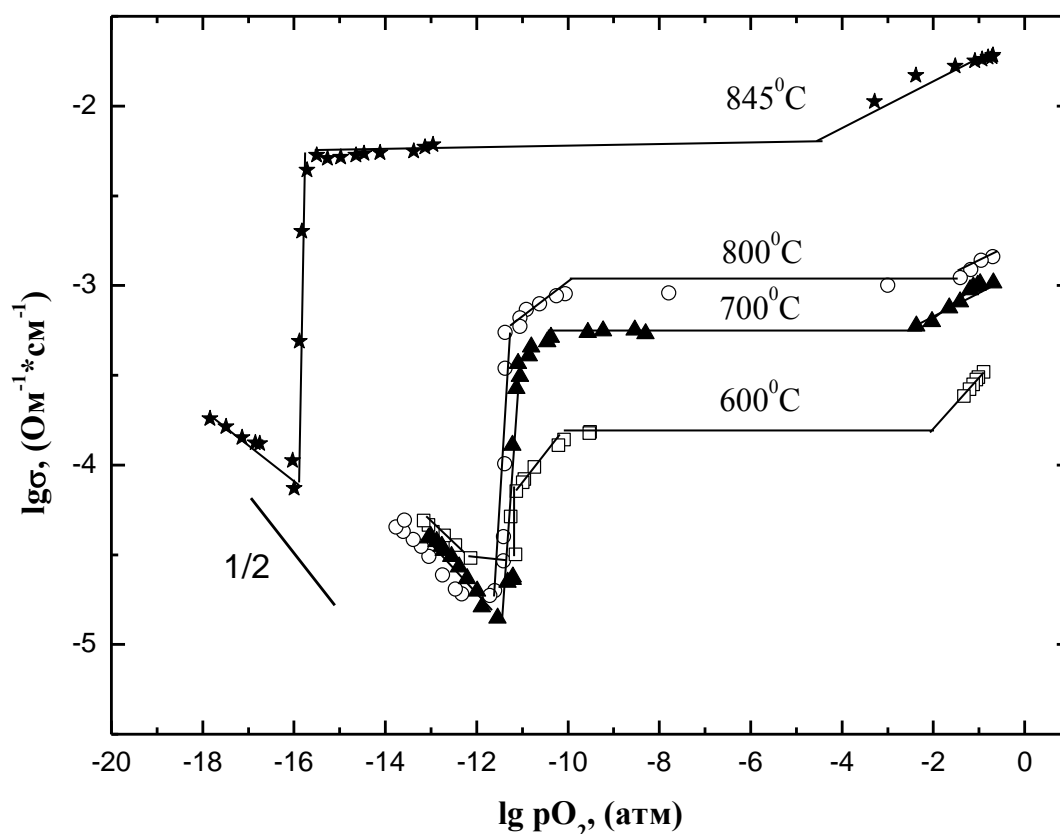


Рисунок 2.13 - Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=0,02$ атм) для образца $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Из представленных данных видно, что в области высоких парциальных давлений кислорода зависимости носят положительный характер, что характерно для электронной проводимости p -типа. В средних (промежуточных) $p\text{O}_2$ электропроводность остается постоянной.

В области низких $p\text{O}_2$ происходит резкое падение электропроводности, а при дальнейшем уменьшении $p\text{O}_2$ кривая проявляет отрицательный наклон. При возрастании температуры эффект падения электропроводности смещается в сторону более низких парциальных давлений кислорода. Прослеживается тенденция увеличения величины падения проводимости с увеличением температуры - при температуре 600°C она составила 0,75 порядка, при температурах 700 – 845°C величина падения достигала 1,75 порядка величины.

Данный эффект не связан с разложением фазы, что подтверждает рентгенографический анализ образцов, закаленных при низких парциальных давлениях кислорода, он обусловлен присутствием паров воды в атмосфере.

На рисунке 2.14 представлено сопоставление зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах для образца $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

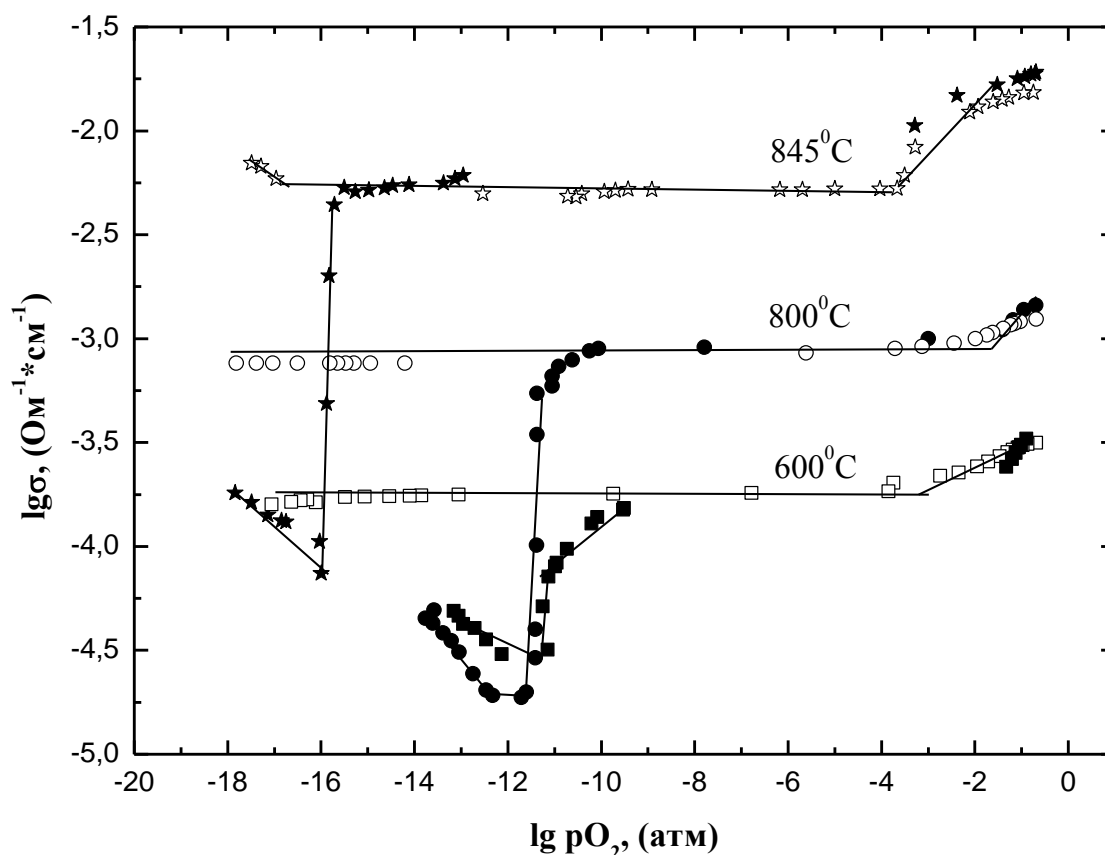


Рисунок 2.14 - Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах для образца $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (открытые значки – сухая атмосфера, закрытые – влажная)

Из представленных данных видно, что процесс смены влажности не повлиял на электропроводность в области высоких и средних $p\text{O}_2$. В области низких $p\text{O}_2$ произошло резкое падение электропроводности.

Подобные аномальные эффекты резкого падения проводимости в низких $p\text{O}_2$ и влажной атмосфере могли бы быть связаны с восстановлением меди, однако рентгенографически не было выявлено никаких изменений для закаленных образцов. Кроме того, данные эффекты были обратимы и хорошо воспроизводились. Следует отметить, что ранее такое же поведение проводимости наблюдалось для кислород-дефицитного $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [7]. Одной из возможных гипотез такого скачка проводимости может быть смена типа носителя, например, при появлении гидрид-иона. С увеличением концентрации электронов (низкие $p\text{O}_2$) их локализация становится наиболее предпочтительной на водороде. При этом образующийся ион H^- занимает место вакансии кислорода и мигрирует активационно по вакансионному механизму. Суммарный эффект такого процесса естественно приводит к падению общей проводимости, а его величина определяется соотношением концентраций электронов и водорода.

Появление гидридной проводимости может быть рассмотрено как диспропорционирование молекулярного водорода, который существует в газовой фазе в условиях восстановительной атмосферы:



Пока на данном этапе представленные рассуждения носят характер гипотезы, подробное исследование данного эффекта будет предметом дальнейших исследований.

2.2.2 Транспортные свойства составов $Sr_{6-2x}Nb_{2+2x}O_{11+3x}$ и $Sr_3CuNb_2O_9$

2.2.2.1. Общая и парциальные электропроводности (сухая атмосфера)

Для всех образцов из области гомогенности $Sr_{5,8-x}Cu_xNb_{2,2}O_{11,3}$ была исследована температурная зависимость электропроводности в сухой атмосфере ($p_{H_2O}=10^{-4}$ атм). Данные представлены на рисунке 2.15.

Из полученных температурных зависимостей строили изотермы проводимости от концентрации меди в твердом растворе, представленные на рисунке 2.16. Видно, что с увеличением концентрации меди происходит уменьшение величины общей проводимости.

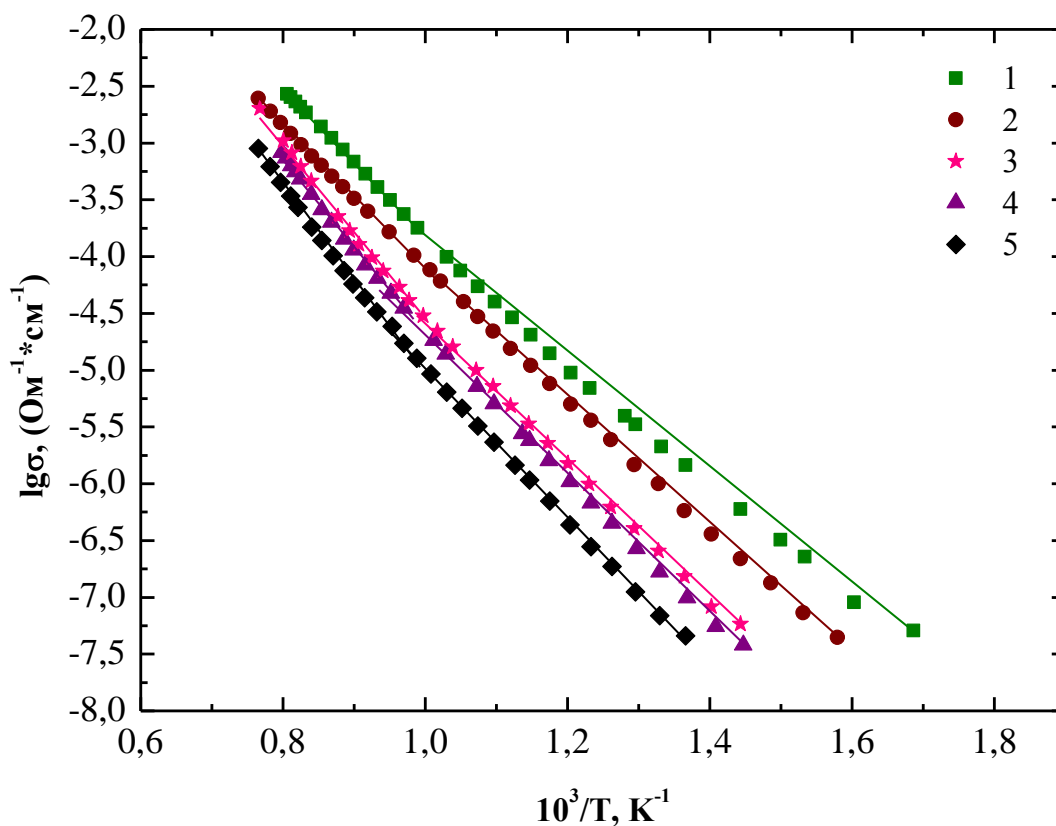


Рисунок 2.15. - Температурные зависимости общей проводимости для составов из области гомогенности твердого раствора $Sr_{5,8-x}Cu_xNb_{2,2}O_{11,3}$: (1)- $x=0,14$; (2)- $x=0,29$; (3)- $x=0,42$; (4)- $x=0,48$; (5)- $x=0,55$ (сухая атмосфера).

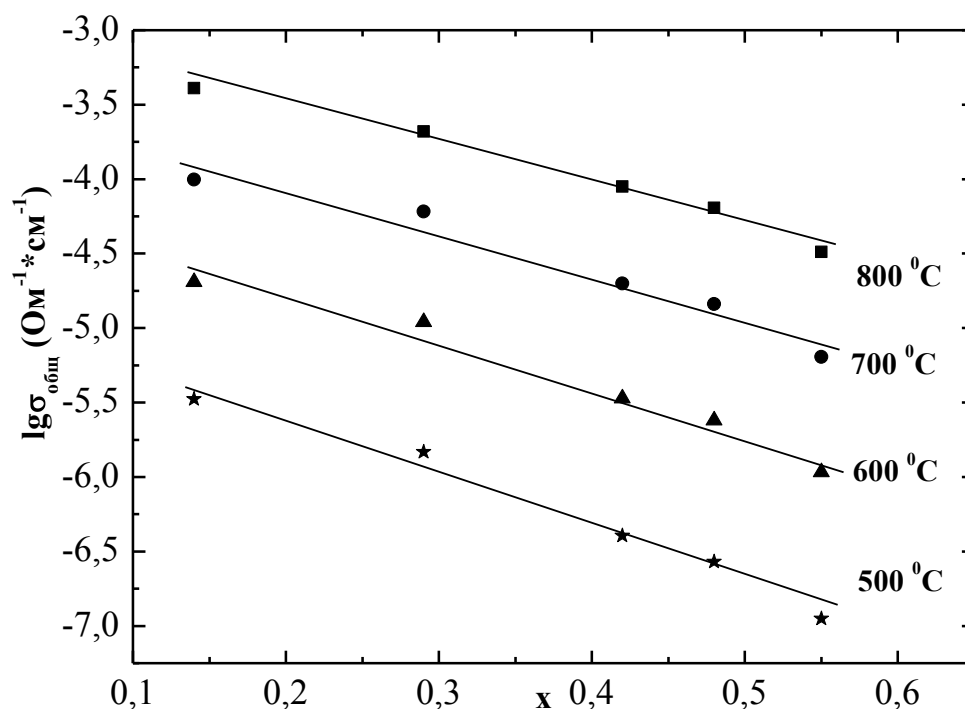


Рисунок 2.16. - Зависимость общей электропроводности от концентрации меди в сухой атмосфере для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$

Для дифференциации электропроводности на составляющие было проведено измерение кислородно-ионных чисел переноса методом ЭДС. Зависимости кислородно-ионных чисел переноса от температуры представлены на рисунке 2.17.

Для образца $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ была исследована зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе. Из этих данных были рассчитаны кислородно-ионные числа переноса, которые согласуются со значениями, полученными из метода ЭДС, что показано на рисунке 2.17.

Из графика видно, что для всех образцов наблюдалась типичная тенденция: увеличение доли электронного переноса с увеличением температуры.

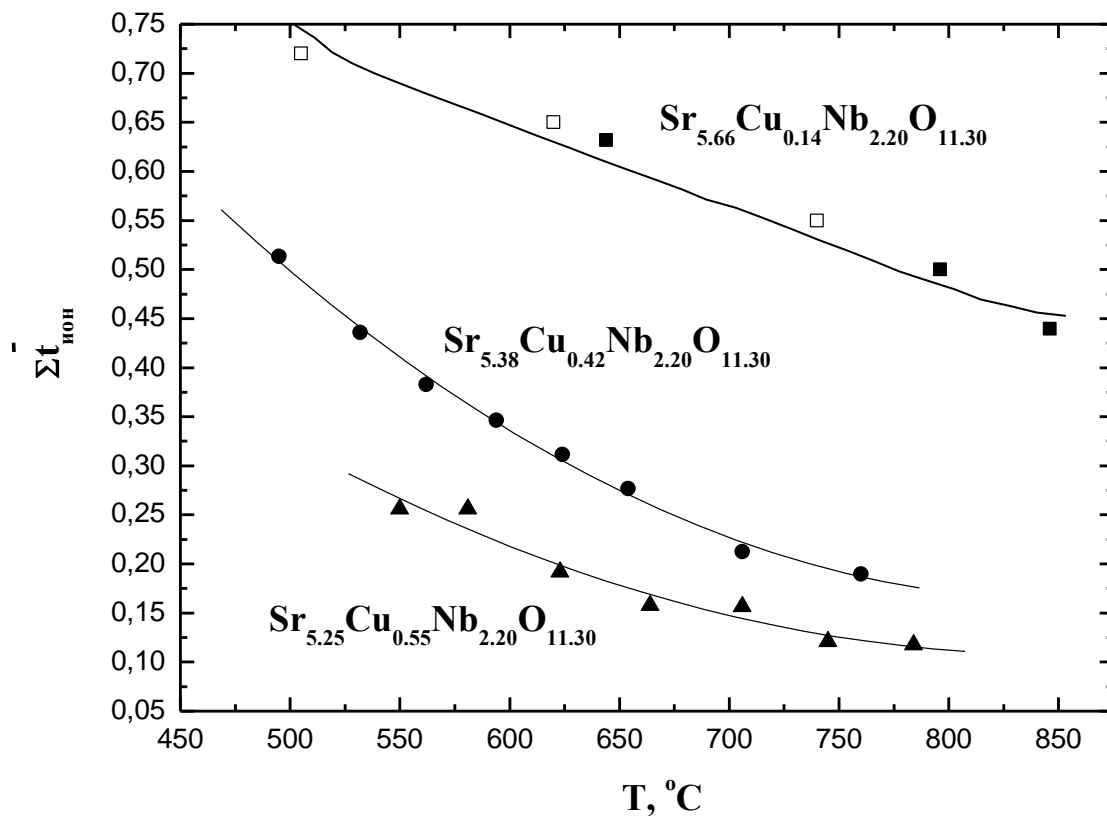


Рисунок 2.17 - Температурная зависимость кислородно-ионных чисел переноса для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.30}$ (закрытые значки – метод ЭДС; открытые значки – расчет из зависимости $\sigma\text{-}p\text{O}_2$)

На рисунке 2.18 представлена зависимость кислородно-ионных чисел переноса от концентрации меди в твердом растворе. Видно, что с увеличением концентрации меди падает доля ионной проводимости и, соответственно, растет доля электронной, что позволяет говорить о смешанном, ионно-электронном характере проводимости исследуемых фаз.

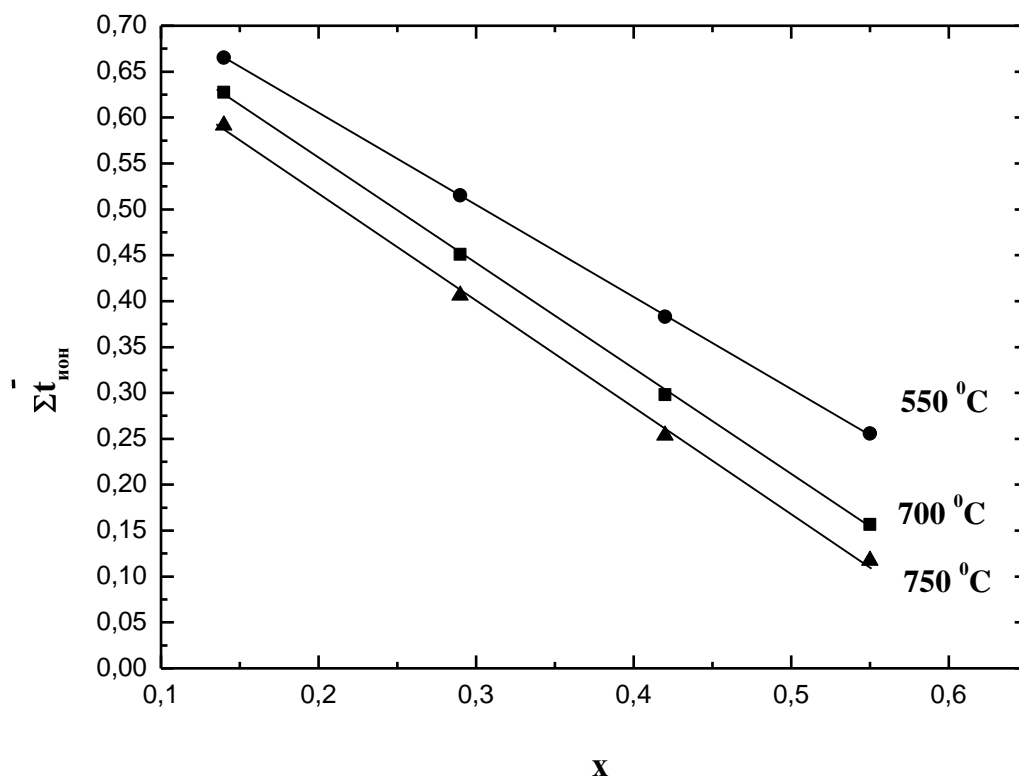


Рисунок 2.18 - Зависимость кислородно-ионных чисел переноса от концентрации меди для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,30}$

Для выделения вкладов кислородно-ионной и электронной проводимости было произведено дифференцирование общей проводимости на составляющие по следующим формулам:

$$\sigma_{\text{ион}} = \sigma_{\text{общ}} * t_{\text{ион}} \quad (2.25)$$

$$\sigma_{\text{эл}} = \sigma_{\text{общ}} * (1 - t_{\text{ион}}) \quad (2.26)$$

На рисунках 2.19 и 2.20 представлены зависимости общей, ионной и электронной проводимостей от температуры для составов с малым и большим содержанием меди $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,20}\text{O}_{11,30}$ и $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,20}\text{O}_{11,30}$, соответственно. Для обсуждения полученных результатов далее проводили анализ зависимостей «свойство-состав».

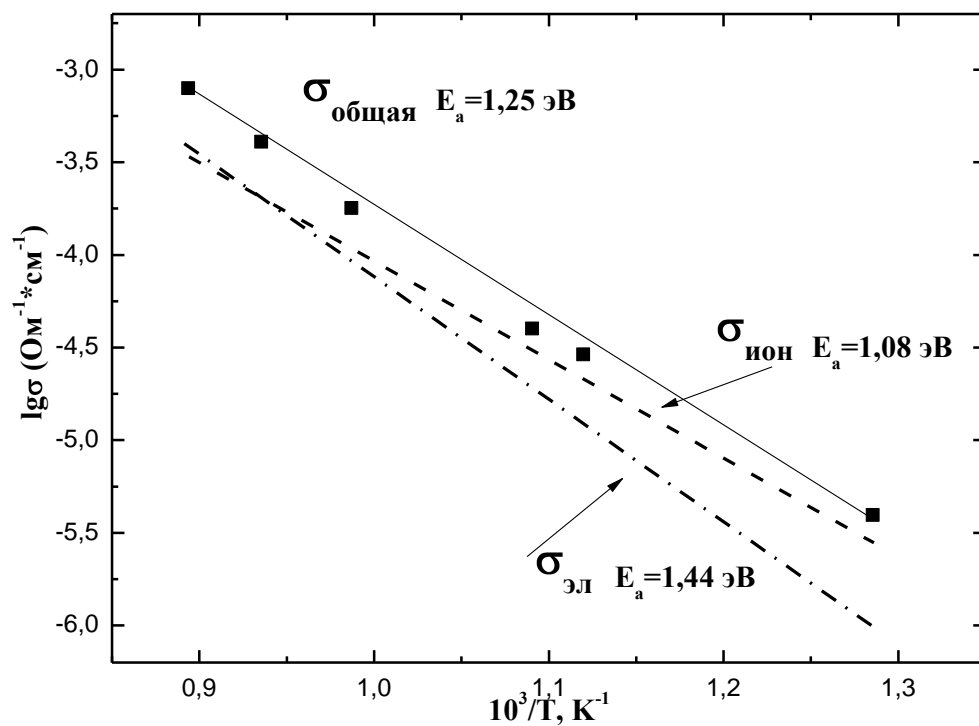


Рисунок 2.19 - Температурные зависимости общей, кислородно-ионной и электронной проводимости для состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

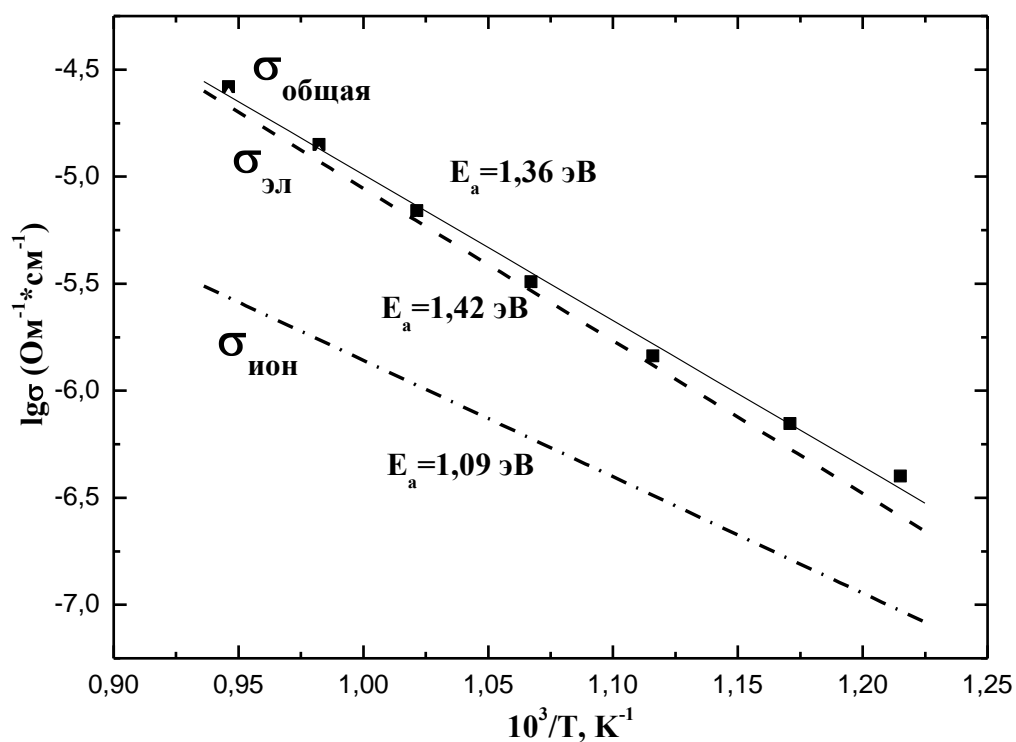


Рисунок 2.20 - Температурные зависимости общей, кислородно-ионной и электронной проводимости для состава $\text{Sr}_{5.25}\text{Cu}_{0.55}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

На рисунке 2.21 представлены зависимости кислородно-ионной проводимости от концентрации меди в твердом растворе.

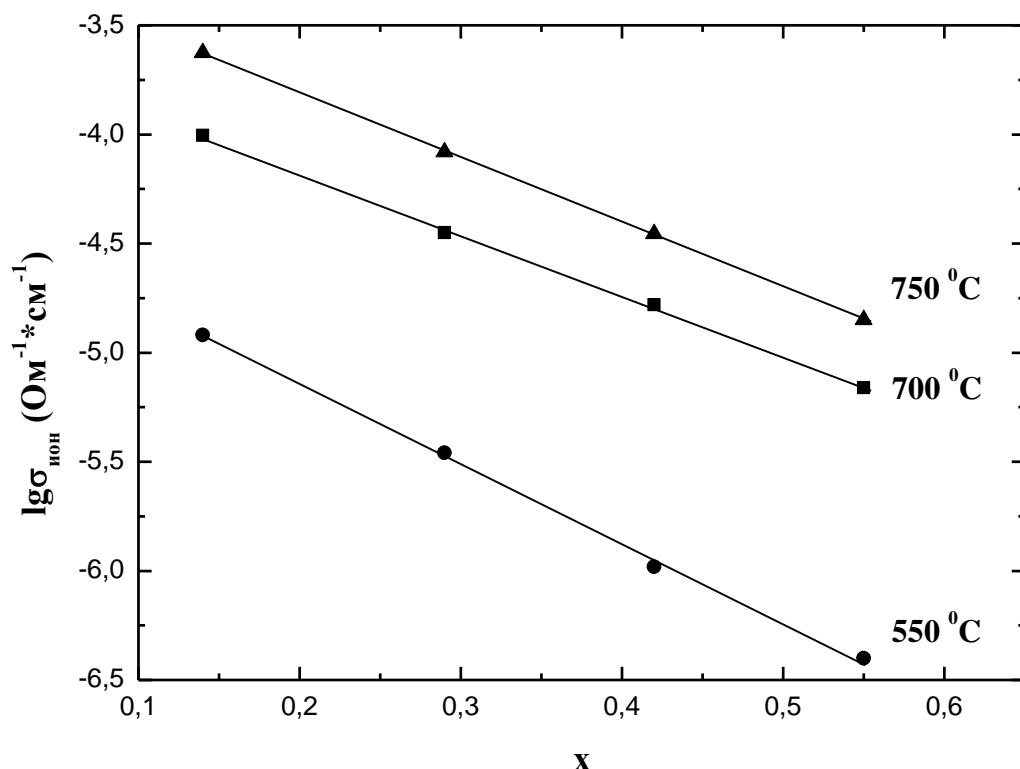


Рисунок 2.21 - Зависимости кислородно-ионной проводимости от концентрации меди для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,30}$

Видно, что с увеличением концентрации меди происходит уменьшение кислородно-ионной проводимости. Данный факт можно объяснить следующим образом. Как известно, ионная проводимость пропорциональна произведению подвижности носителей на их концентрацию. Концентрация вакансий кислорода в ряду твердых растворов $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ постоянна (по данным ЭПР медь находится в степени окисления +2, а остальные элементы имеют устойчивые высшие степени окисления). Следовательно, падение кислородно-ионной проводимости объясняется снижением подвижности вакансий кислорода. Данный факт понятен: экспериментально наблюдалось уменьшение межатомных расстояний с увеличением содержания оксида меди в ряду твердых растворов, что приводит к уменьшению эффективного объема для миграции вакансий кислорода. Таким образом, изменение геометрических характеристик приводит к изменению подвижности вакансий кислорода.

2.2.2.2. Общая и парциальные электропроводности (влажная атмосфера)

Для всех образцов из области гомогенности $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ была исследована температурная зависимость электропроводности во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02\text{атм}$). Данные представлены на рисунке 2.22.

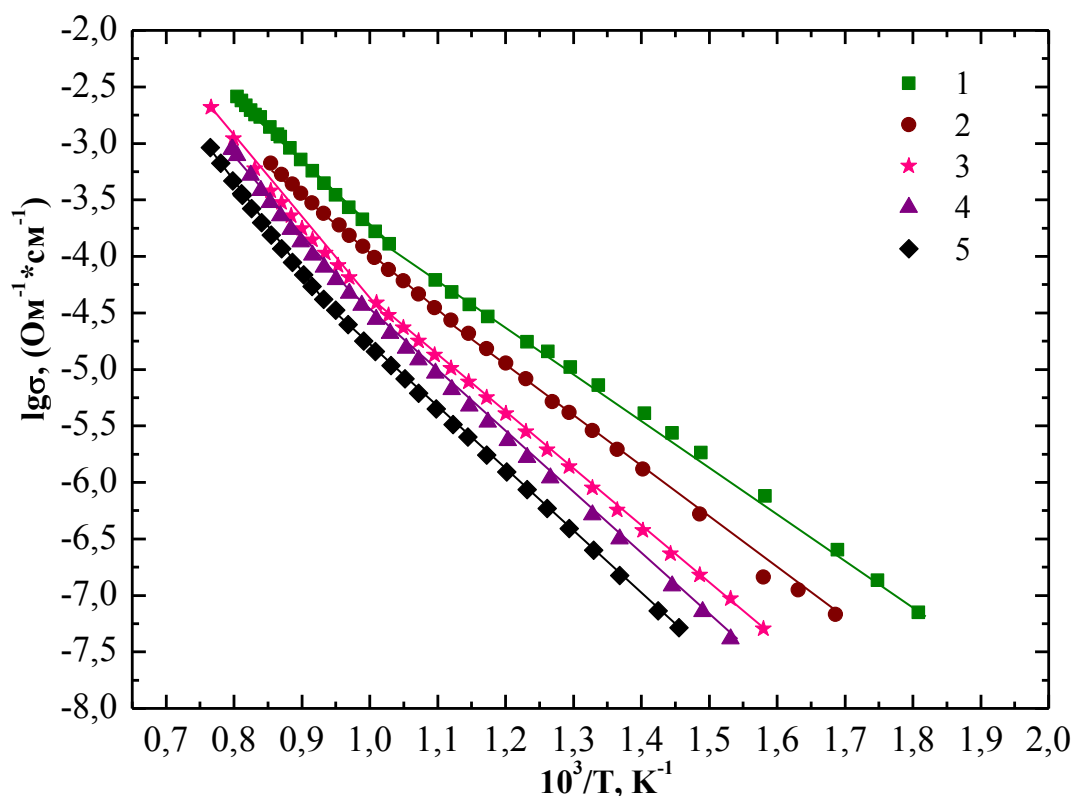


Рисунок 2.22 - Температурные зависимости общей проводимости для составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$: (1)- $x=0,14$; (2)- $x=0,29$; (3)- $x=0,42$; (4)- $x=0,48$; (5)- $x=0,55$ (влажная атмосфера)

На рисунке 2.23 сопоставлены температурные зависимости электропроводности в сухой и влажной атмосферах для составов $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ и $\text{Sr}_{5.38}\text{Cu}_{0.42}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$. Из графика видно, что в атмосфере влажного воздуха при температуре ниже 700°C для обоих образцов значения общей проводимости возрастают по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. Аналогичные закономерности наблюдались для всех изученных составов: при 500°C разность в значениях электропроводности полученных в атмосферах различной влажности примерно одинакова и составила $\sim 0,5$ порядка величины. При этом энергии активации ($T < 700^\circ\text{C}$) понижались. Таким образом, можно утверждать, что все исследуемые составы способны к интеркаляции воды из газовой фазы и проявлению протонного вклада проводимости.

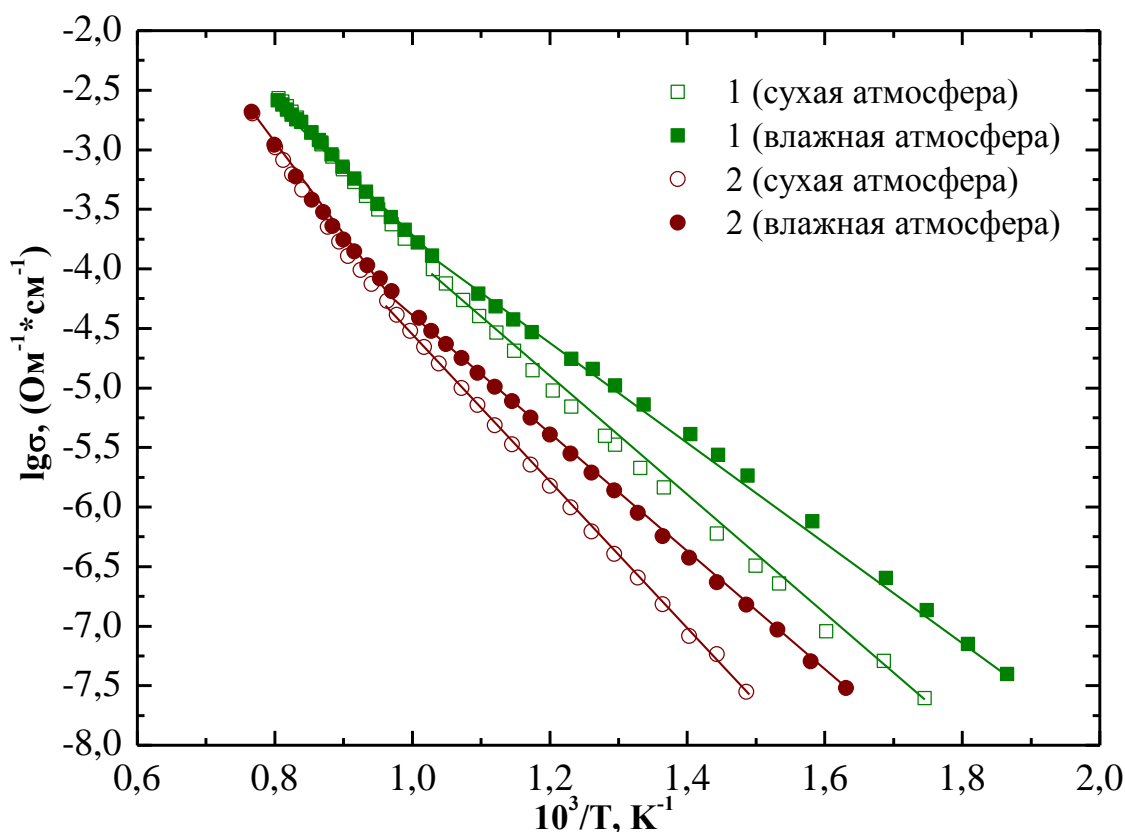


Рисунок 2.23 - Зависимость общей электропроводности от температуры для составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$: (1)- $x=0,14$; (2)- $x=0,42$ (открытые значки – сухая атмосфера, закрытые – влажная)

Полученные температурные зависимости электропроводности перестроены в зависимости общей электропроводности от концентрации меди в твердом растворе, представленные на рисунке 2.24. Установлено, что с увеличением концентрации меди происходит уменьшение величины общей проводимости как в сухой, так и во влажной атмосферах.

Для дифференциации электропроводности во влажной атмосфере на составляющие было проведено измерение протонных чисел переноса методом ЭДС. Зависимости протонных чисел переноса от температуры представлены на рисунке 2.25. Из графика видно, что с увеличением температуры падает доля протонного переноса.

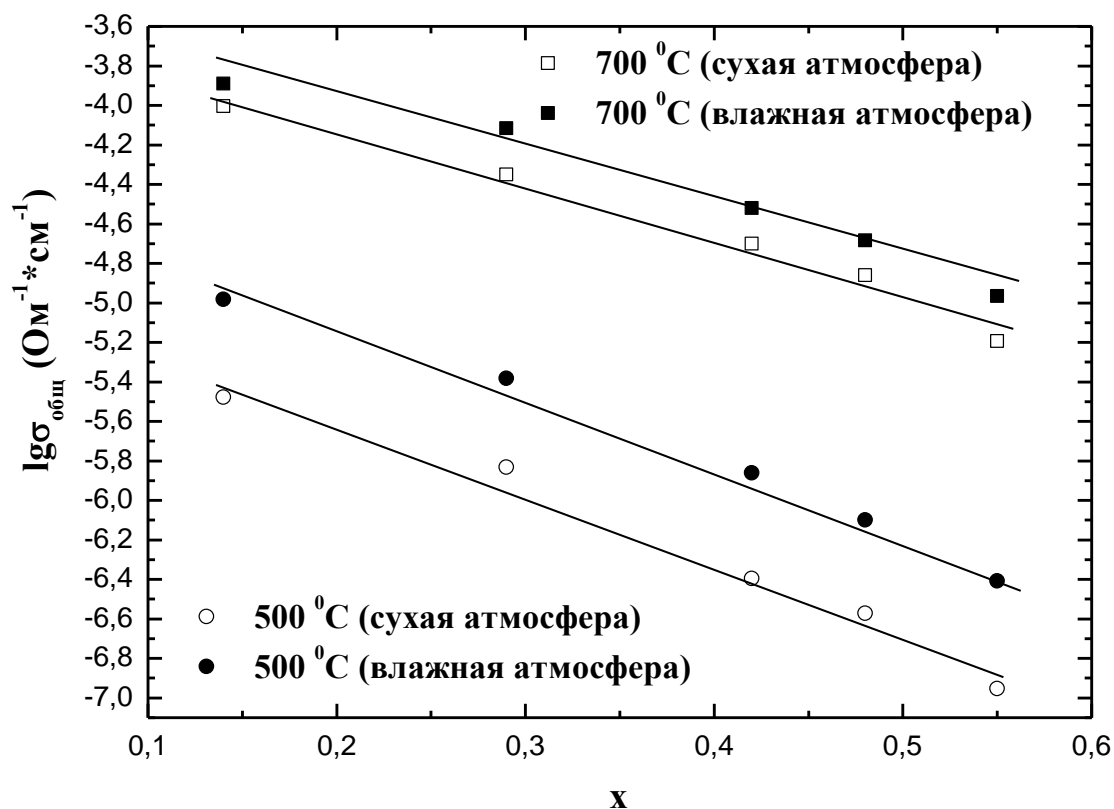


Рисунок 2.24 - Зависимость общей электропроводности от концентрации меди в сухой и влажной атмосферах для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$

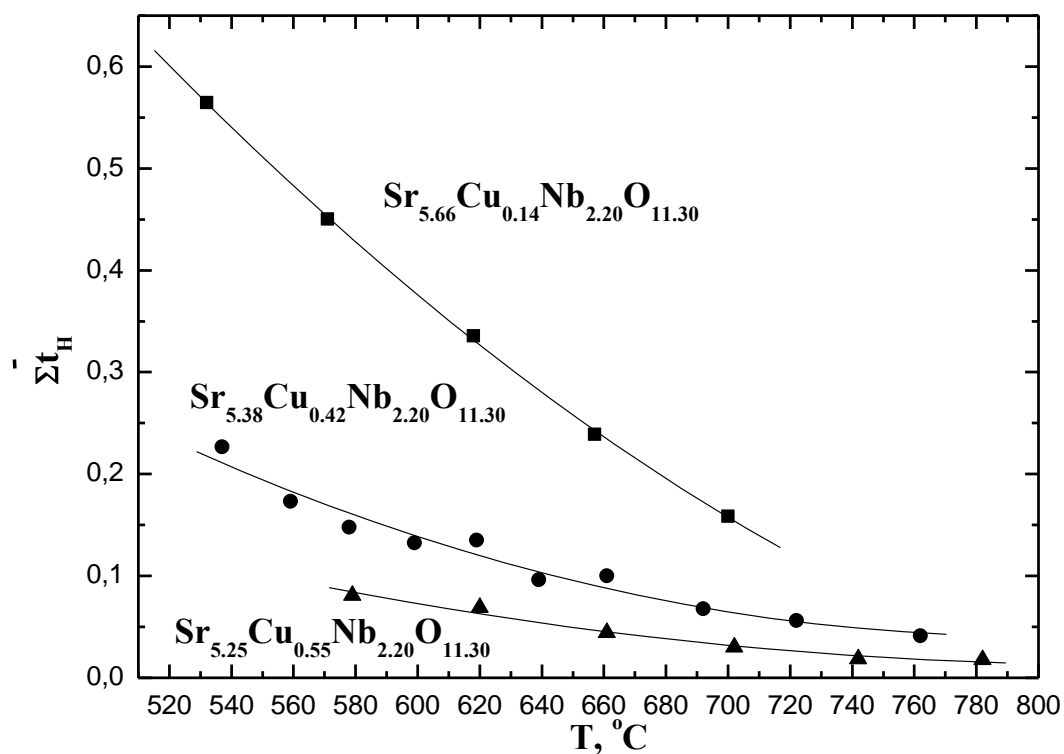


Рисунок 2.25 - Температурная зависимость протонных чисел переноса для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$

На рисунке 2.26 представлено сравнение температурных зависимостей кислородно-ионных и протонных чисел переноса для образца $\text{Sr}_{5.38}\text{Cu}_{0.42}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$. Установлено, что

общий характер зависимостей одинаков, однако доля протонного транспорта значительно ниже кислородно-ионного.

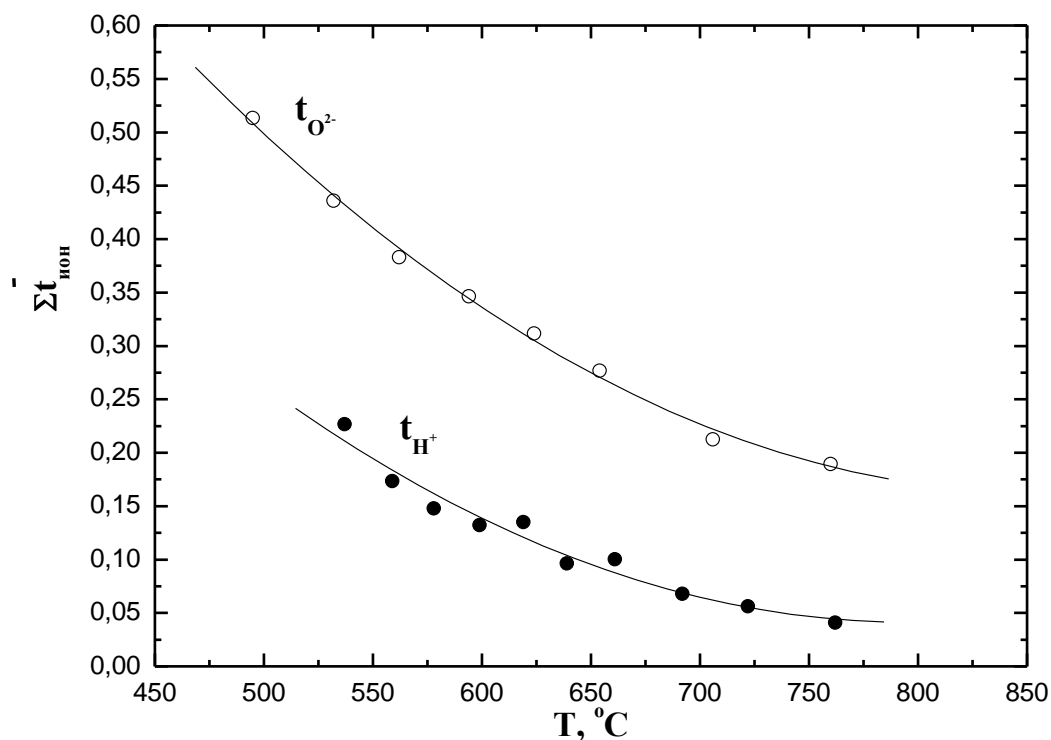


Рисунок 2.26 - Температурные зависимости кислородно-ионных и протонных чисел переноса для образца $\text{Sr}_{5.38}\text{Cu}_{0.42}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$.

На рисунке 2.27 представлена зависимость протонных чисел переноса от концентрации меди в твердом растворе. Видно, что с увеличением концентрации меди происходит уменьшение доли протонного транспорта.

Для выделения вклада протонной проводимости было произведено дифференцирование общей проводимости на составляющие по формуле:

$$\sigma_{\text{H}} = \sigma_{\text{общ}} \cdot t_{\text{H}} \quad (2.27)$$

На рисунке 2.28 представлены типичные зависимости общей и протонной проводимостей от температуры на примере состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$.

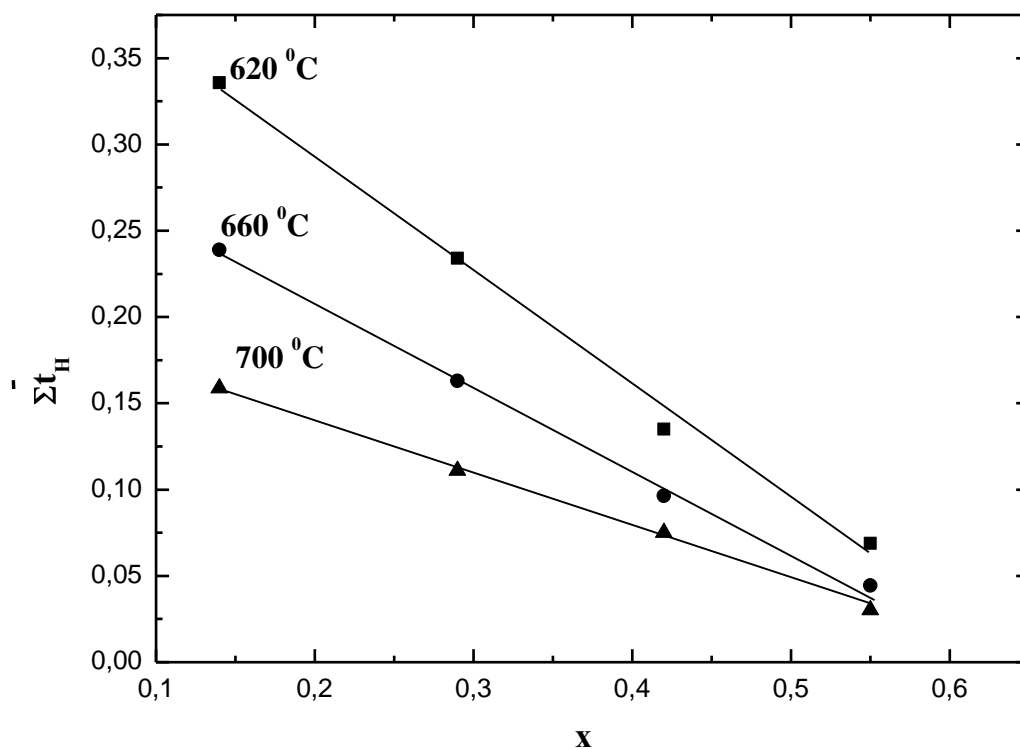


Рисунок 2.27 - Зависимость протонных чисел переноса от концентрации меди для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.30}$

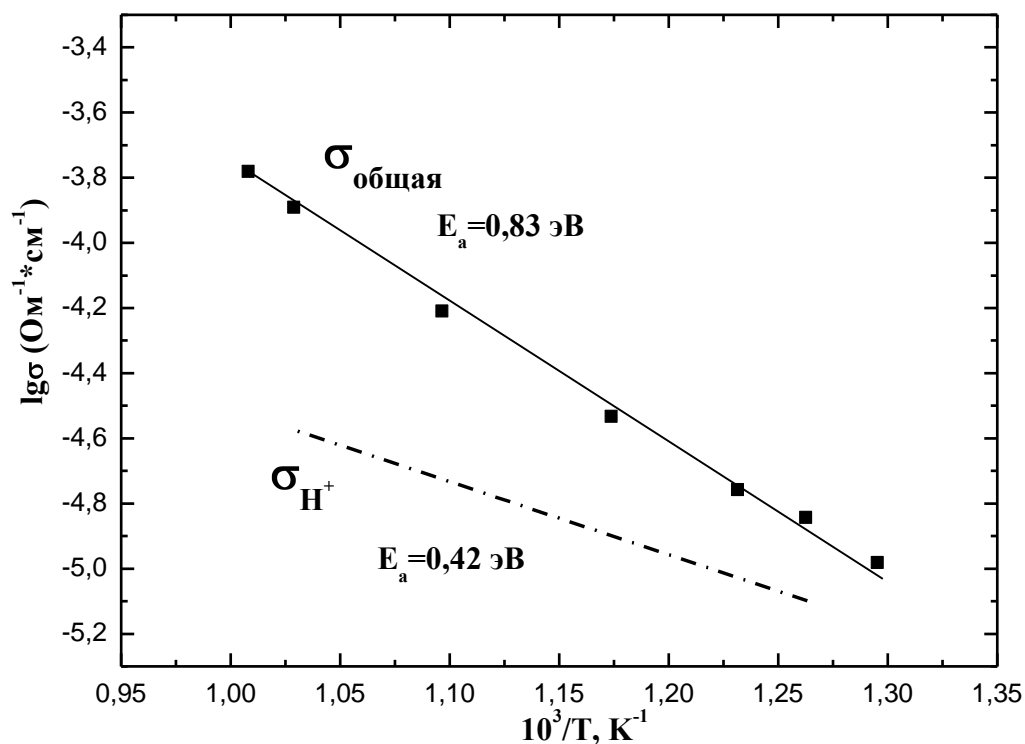


Рисунок 2.28 -. Температурные зависимости общей и протонной проводимостей для состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

Энергии активации, рассчитанные из температурных зависимостей парциальных проводимостей - кислородно-ионной (рисунок 2.18) и протонной (рисунок 2.28), составили 1,08 эВ и 0,42 эВ, соответственно. Данные значения являются характерными

для этих типов носителей. Для электронной проводимости реализуются бóльшие значения энергии активации 1,44 эВ (рисунок 2.19), что характерно для локализованных электронных носителей.

На рисунке 2.29 представлено сопоставление кислородно-ионной и протонной проводимостей от концентрации меди в твердом растворе. Видно, что с увеличением концентрации меди происходит падение как кислородно-ионной, так и протонной проводимостей.

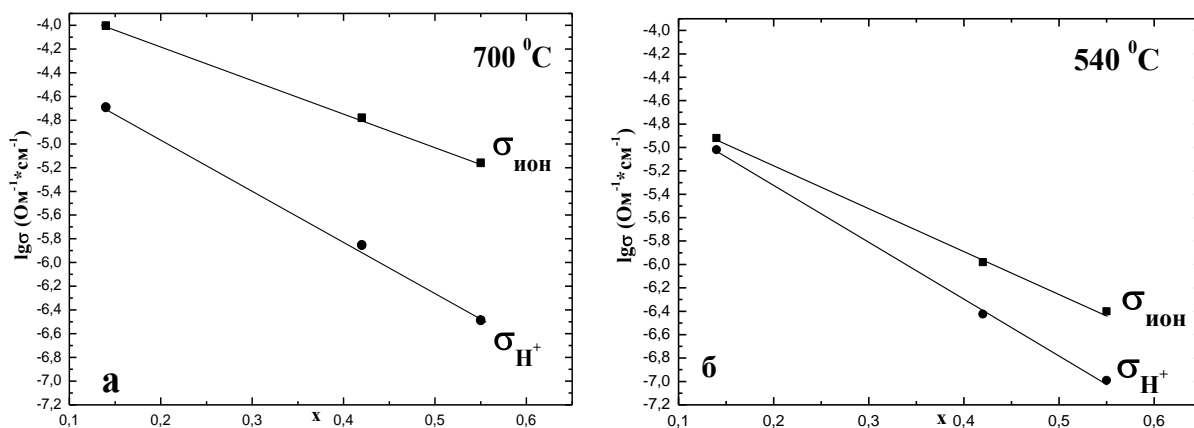


Рисунок 2.29 - Зависимости общей и протонной проводимости от концентрации меди при температуре 700°C (а) и 540°C (б) для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.30}$

Таким образом, в рамках данной работы получены фазы, которые можно охарактеризовать как смешанные, ионно-электронные проводники, способные во влажной атмосфере проявлять протонную проводимость. С увеличением концентрации меди растет доля электронного переноса и уменьшаются вклады кислородно-ионной и протонной проводимостей.

Для практического применения наибольший интерес могут представлять фазы с малым содержанием оксида меди, электропроводность которых характеризуются значимым вкладом кислородно-ионного и протонного переноса.

Также необходимо отметить, что по сравнению с ниобатами стронция, качество керамики исследуемых медьзамещенных фаз значительно улучшилось.

2.2.2.3. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для образца $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

Исследования зависимости электропроводности от парциального давления кислорода были проведены для состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ в температурном интервале $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ с шагом $30\text{--}50^\circ\text{C}$ при варьировании парциального давления кислорода

($p_{O_2}=0.21 \cdot 10^{-20}$ атм) в атмосферах различной влажности. На рисунке 2.30 представлены изотермы проводимости для сухой атмосферы.

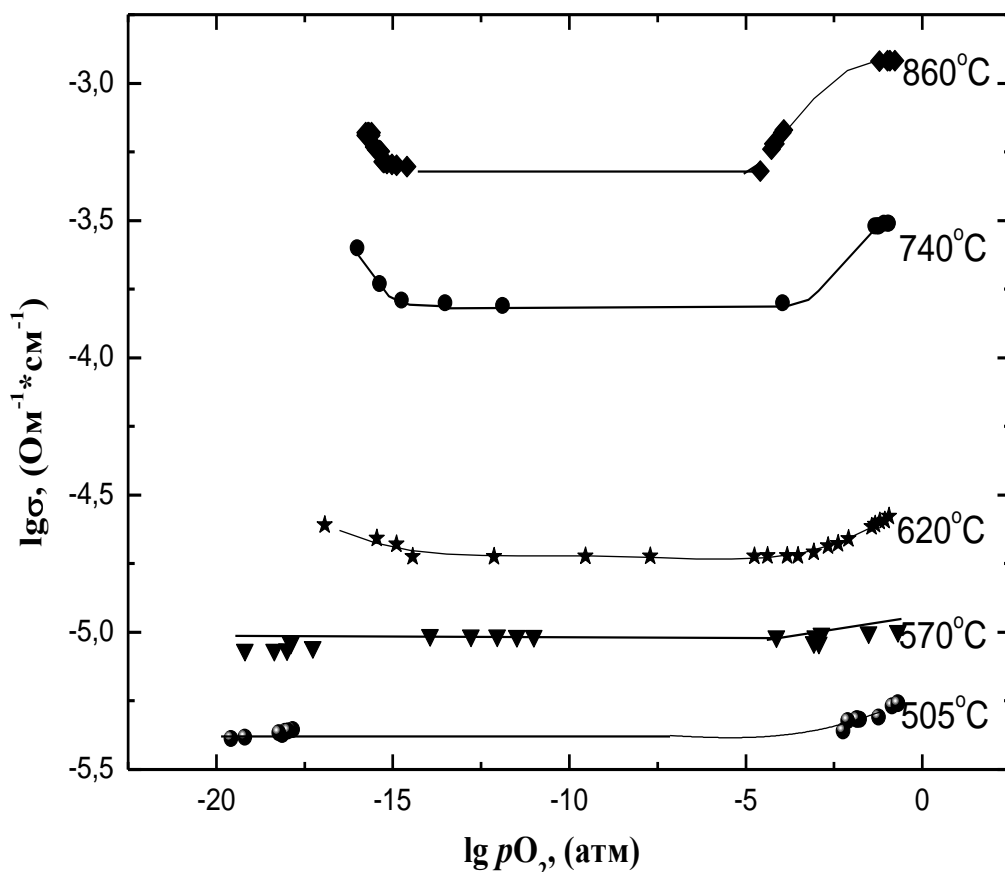


Рисунок 2.30 - Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере ($p_{H_2O}=10^{-4}$ атм) для состава $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$

Из представленных данных видно, что в области высоких парциальных давлений кислорода ($p_{O_2} > 10^{-4}$ атм) зависимости носят положительный характер, что характерно для электронной проводимости p -типа. Для области низких парциальных давлений кислорода ($p_{O_2} < 10^{-12}$ атм) при температурах выше 600°C наклон изотерм отрицательный, что указывает на преобладающий вклад электронной проводимости n -типа. В широкой области p_{O_2} (область средних значений p_{O_2}) электропроводность не зависит от p_{O_2} .

С уменьшением температуры происходило расширение области независимости электропроводности от парциального давления кислорода (область средних значений p_{O_2}).

Так как методом ЭДС было установлено, что для состава $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$ величины кислородно-ионной и электронной проводимости являются сопоставимыми, то общую электропроводность можно аппроксимировать уравнением вида ($T=\text{const}$) по уравнению (2.23). Далее проводили дифференциацию проводимости на составляющие, парциальные вклады представлены на рисунке 2.31.

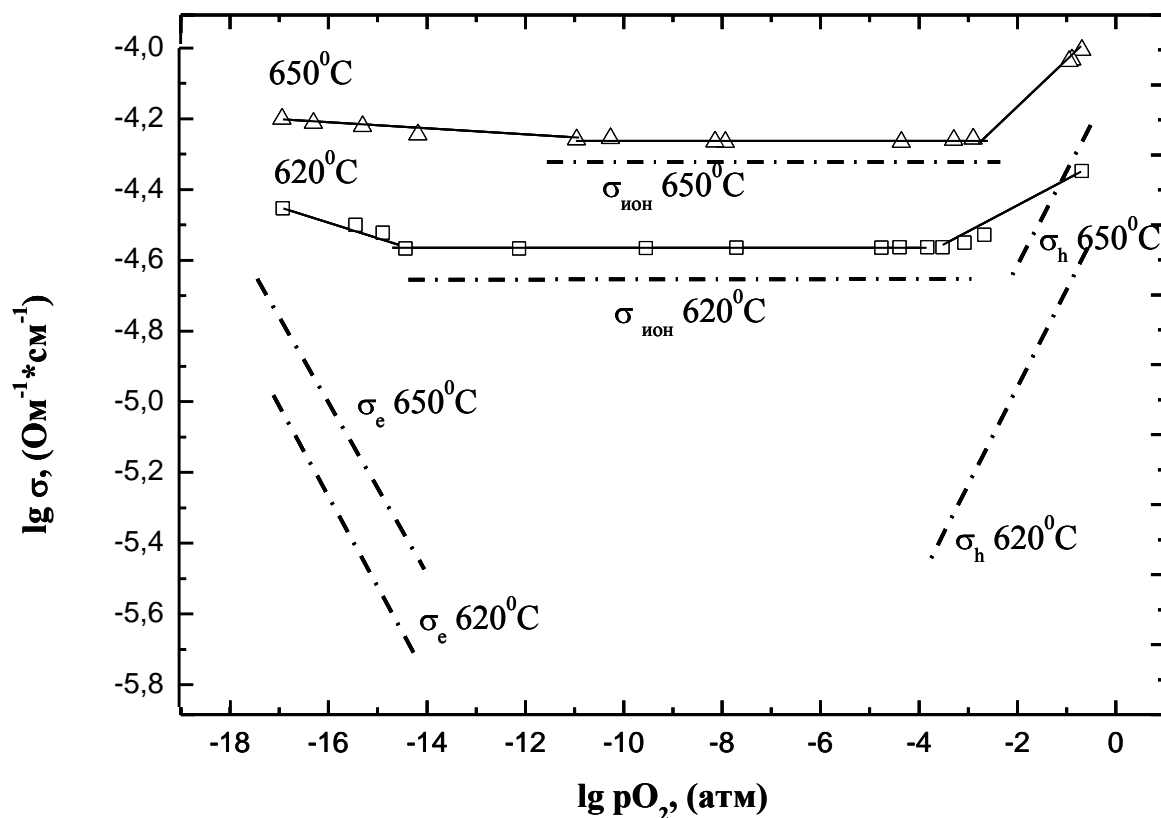


Рисунок 2.31 - Зависимость общей, ионной и электронной электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере ($p_{H_2O}=10^{-4}$ атм) для состава $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$

Таким образом, для данной фазы область средних pO_2 можно охарактеризовать доминирующим атомным разупорядочением.

Соответственно, кислородно-ионные числа переноса рассчитывали в соответствии с формулой (2.22). На рисунке 2.32 приведены зависимости расчетных кислородно-ионных чисел переноса от pO_2 .

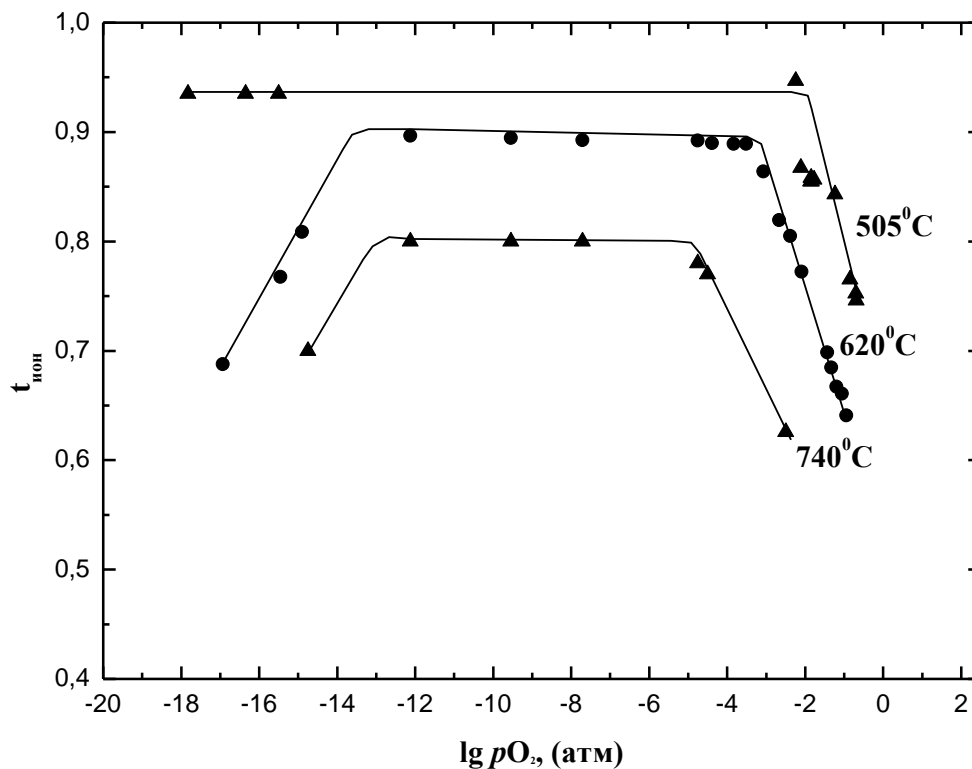


Рисунок 2.32 - Зависимость расчетных чисел переноса ионов от pO_2 в сухой атмосфере ($p_{H_2O}=10^{-4}$ атм) для образца состава $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$

Из представленных данных видно, что с понижением температуры возрастает доля ионной проводимости, и при температуре ниже $600^{\circ}C$ в широкой области pO_2 доминирующей является кислородно-ионная проводимость.

Аналогичный блок измерений был выполнен во влажной атмосфере. Изотермы проводимостей как функция парциального давления кислорода для состава $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$ представлены на рисунке 2.33.

Из представленных данных видно, что в области высоких и средних значений pO_2 изотермы подчиняются закономерностям, характерных для сухой атмосферы, однако в области низких pO_2 происходит незначительное скачкообразное падение электропроводности, а при дальнейшем уменьшении pO_2 кривая проявляет отрицательный наклон.

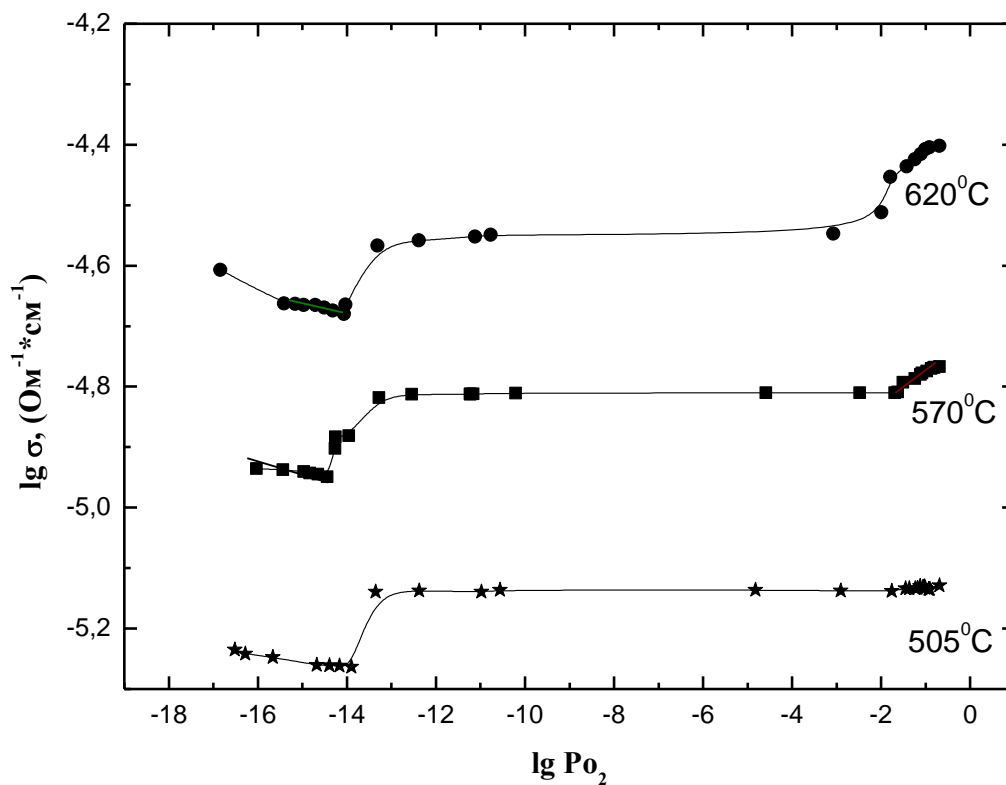


Рисунок 2.33 - Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ атм) для образца состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

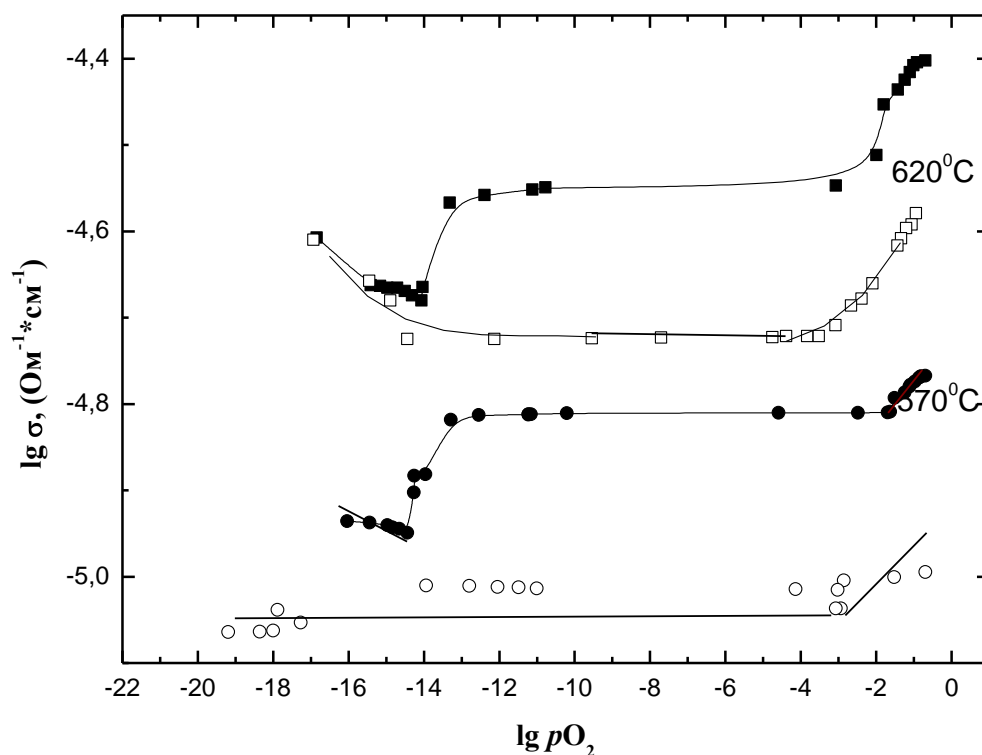


Рисунок 2.34 - Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах для образца $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ (открытые значки – сухая атмосфера, закрытые – влажная)

На рисунке 2.34 представлено сопоставление зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах для образца $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$.

Из представленных данных видно, что влажность способствует увеличению электропроводности во всем интервале $p\text{O}_2$. Однако наиболее значительный эффект наблюдается в средней области парциальных давлений кислорода, где доминирует кислородно-ионная проводимость. Процесс внедрения воды в структуру можно представить следующим уравнением:



Таким образом, общая электропроводность в электролитической области возрастает как результат появления протонного вклада.

2.2.2.4. Зависимость электропроводности от температуры парциального давления кислорода для образца $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$

Температурные зависимости электропроводности в сухой и влажной атмосферах были измерены для состава $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$. Из рисунка 2.35 видно, что температурные зависимости совпадают, что говорит о независимости величины электропроводности от влажности атмосферы.

Таким образом, можно предполагать, что для данной фазы не происходит интеркаляции воды из газовой фазы, и протонная проводимость практически не реализуется.

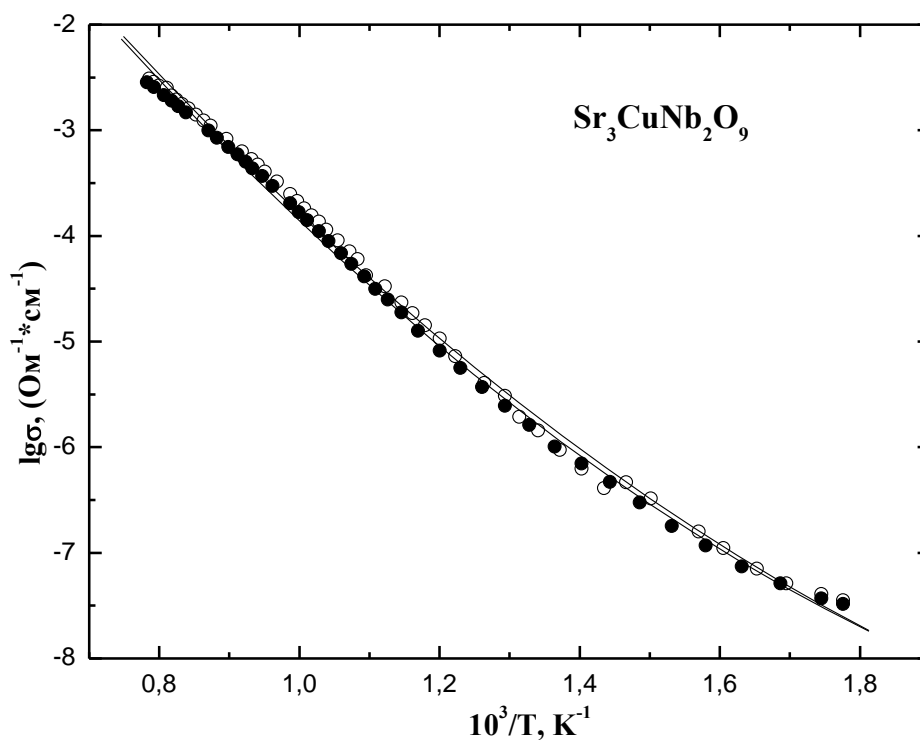


Рисунок 2.35 - Температурная зависимость общей электропроводности на воздухе в атмосферах различной влажности для образца состава $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (открытые значки – сухая атмосфера, закрытые – влажная атмосфера)

Было проведено изучение зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для состава $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ в температурном интервале 600-1000°C с шагом $\sim 50^\circ\text{C}$ при варьировании парциального давления кислорода ($p\text{O}_2=0.21\cdot 10^{-20}$ атм) в атмосферах различной влажности. На рисунке 2.36 представлены изотермы проводимости в сухой атмосфере.

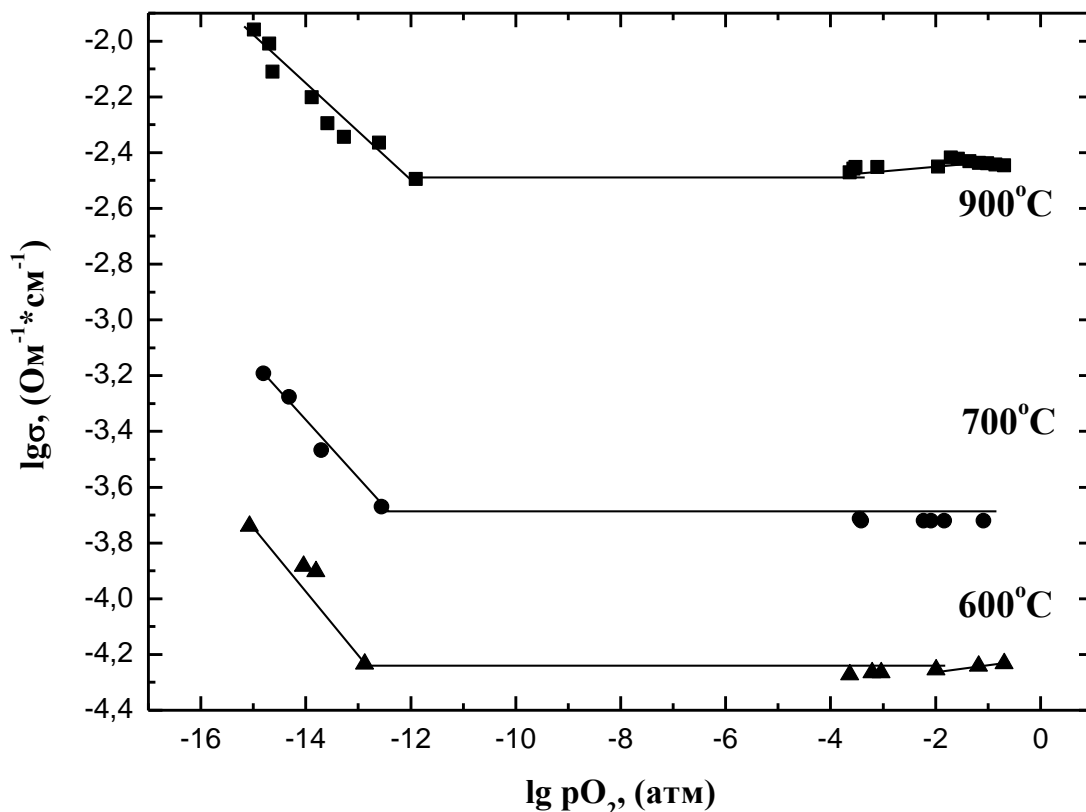


Рисунок 2.36 - Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=10^{-4}$ атм) для образца $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$

Из представленных данных видно, что в области средних и высоких парциальных давлений кислорода электропроводность не зависит от $p\text{O}_2$. Для области низких парциальных давлений кислорода ($p\text{O}_2 < 10^{-11}$ атм) наклон изотерм отрицательный, что указывает на преобладающий вклад электронной проводимости n -типа. Во влажной атмосфере никаких аномальных эффектов не наблюдалось.

2.2.3 Транспортные свойства составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

Общая электропроводность в сухой и влажной атмосферах

Исследования общей проводимости проводились методом электрохимического импеданса в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера: $p_{H_2O}=10^{-5}$ атм, влажная атмосфера: $p_{H_2O}=0.021$ атм и промежуточная: $p_{H_2O}=10^{-3}$ атм) в широкой области температур. Данные представлены на рисунке 2.37. Типичный вид годографов импеданса при смене влажности для $Ba_3In_2ZrO_8$ при $T=380^\circ C$ представлен на рисунке 2.38.

Зависимости электропроводности (сухая атмосфера: $p_{H_2O}=10^{-5}$ атм), аппроксимировались прямыми с энергиями активации 0,82-0,83 эВ, что является типичным для кислородно-ионного транспорта. С увеличением влажности при температуре ниже $700^\circ C$ значения общей проводимости возрастают по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. Различия в значениях общей проводимости, полученные в сухой и влажной атмосферах, достигают 0,60 и 0,92 порядка величины при $450^\circ C$ для $Ba_3In_2ZrO_8$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, соответственно. Чувствительность проводимости к парам воды отражает факт появления протонных носителей тока, соответственно происходит переход от доминирующего кислородного к протонному переносу. В области температур $T < 450^\circ C$ энергии активации понижались до 0,52-0,55 эВ, что связано с присутствием некоторого вклада протонной проводимости. Возникновение протонных дефектов в структуре сложного оксида обычно трактуется в рамках квазихимического равновесия типа:



Значения общей проводимости, полученные для состава $Ba_3In_2ZrO_8$, превышают значения проводимости, полученные для $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, во всем исследуемом температурном интервале, а также во влажной атмосфере увеличивается отклик на воду у $Ba_3In_2ZrO_8$, по сравнению с $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, что вероятно связано с увеличением номинальной концентрации вакансий кислорода.

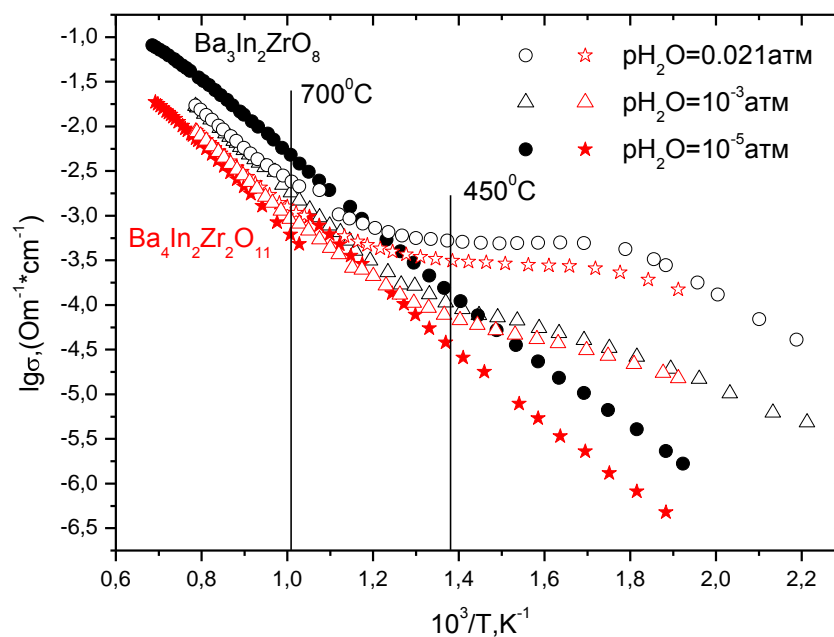


Рисунок 2.37 - Температурная зависимость общей проводимости для $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ (черные значки) и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (красные значки) в атмосферах различной влажности

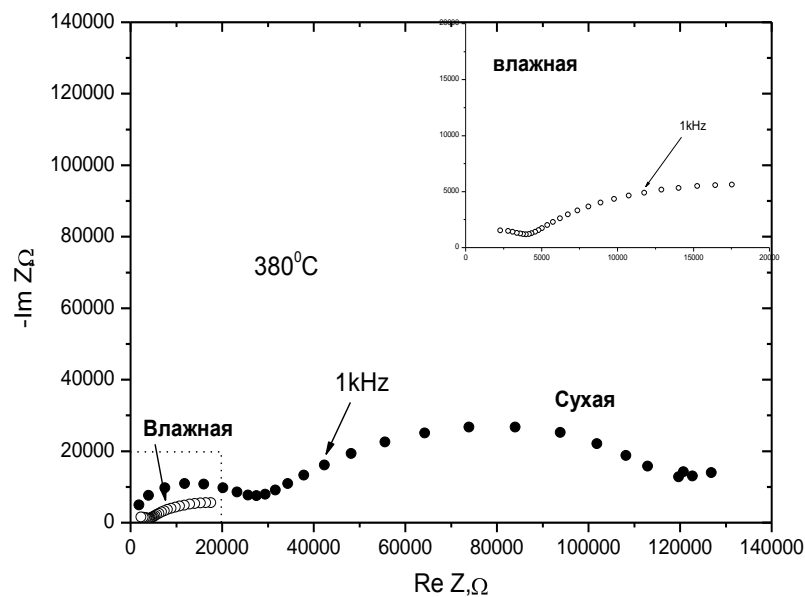


Рисунок 2.38 - Типичный вид годографов импеданса $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в атмосфере сухого (закрытые значки) и влажного (открытые значки) воздуха при $T=380^\circ\text{C}$

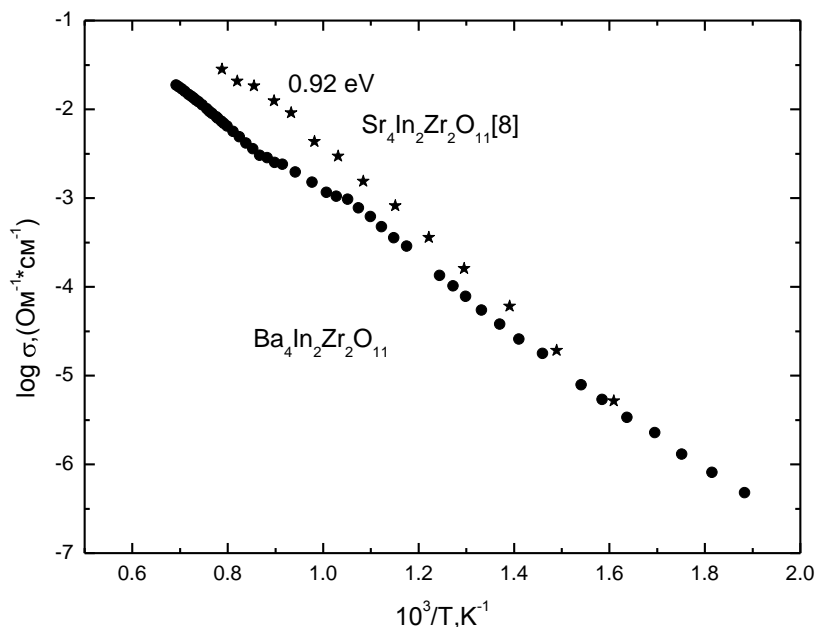


Рисунок 2.39 - Температурная зависимость общей проводимости $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ в сухой атмосфере [8]

Сопоставление полученных данных для образца $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ с проводимостью $\text{Sr}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [8] в сухой атмосфере (рисунок 2.39), показывает, что электропроводности обоих образцов близки. Из литературных данных [8] известно, что образец $\text{Sr}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ является кислород-ионным проводником и характеризуется статистическим распределением вакансий кислорода. Можно предполагать, что при замещении Sr^{2+} на Ba^{2+} в структурных и транспортных свойствах значительных изменений не произошло, это означает, что природа В-катиона значительно не повлияла на свойства $\text{M}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Данный факт можно объяснить близостью размерных характеристик параметров ячейки.

2.2.4 Транспортные свойства состава $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$

2.2.4.1. Исследование электропроводности в сухой и влажной атмосферах

Измерения общей электропроводности проводились методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 10 Гц – 1 МГц, в интервале температур 300-1000°C, в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-5}$ атм.), так и во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.021$ атм.). Типичный вид годографов импеданса приведен на рисунках 2.40 – 2.42. Годографы представляет собой полуокружности, отражающие суммарный эффект, включающий сопротивление объема образца, границ зерен и электродный вклад. Из полученных годографов рассчитывали объемное сопротивление образца при экстраполяции первой полуокружности на действительную ось ОХ (программа Boukamp).

На воздухе ($p_{O_2}=0.21$ атм) была изучена температурная зависимость общей электропроводности во влажной ($p_{H_2O}=0,02$ атм) и сухой ($p_{H_2O}=10^{-4}$ атм) атмосферах в широкой области температур. Данные представлены на рисунке 2.43.

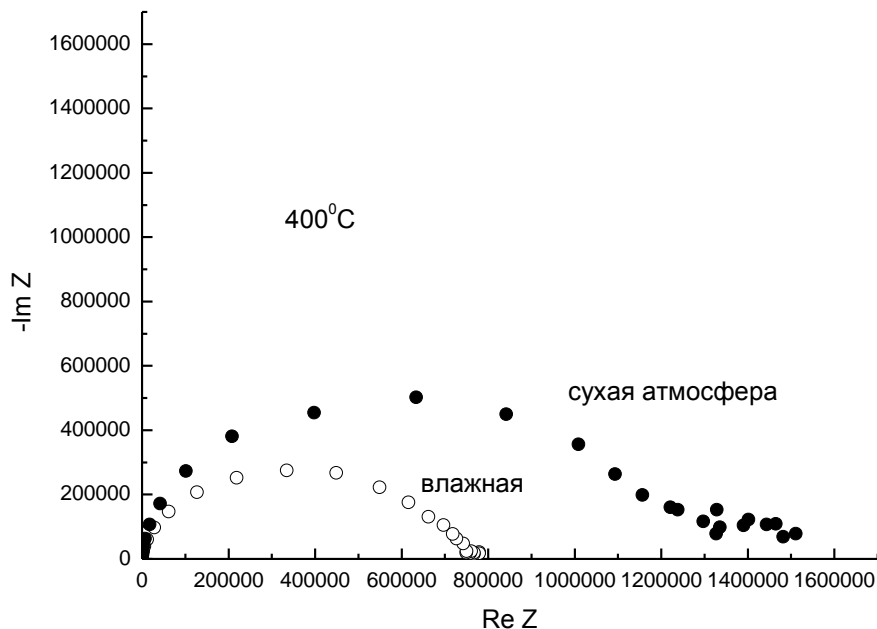


Рисунок 2.40 - Годограф импеданса $Ba_4Na_2W_2O_{11}$ в атмосфере сухого (закрытые значки) и влажного (открытые значки) воздуха при $T=400^\circ C$

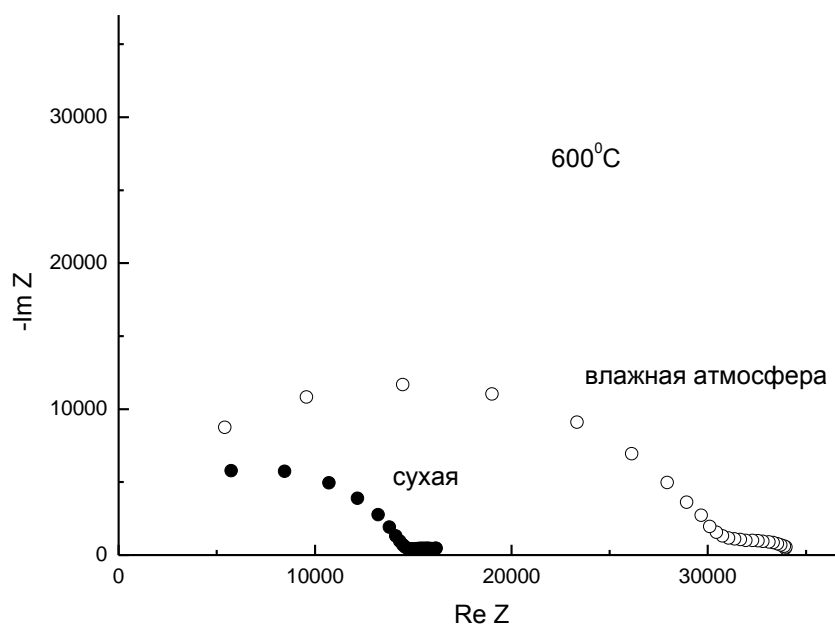


Рисунок 2.41 - Годограф импеданса $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ в атмосфере сухого (закрытые значки) и влажного (открытые значки) воздуха при $T=600^\circ\text{C}$

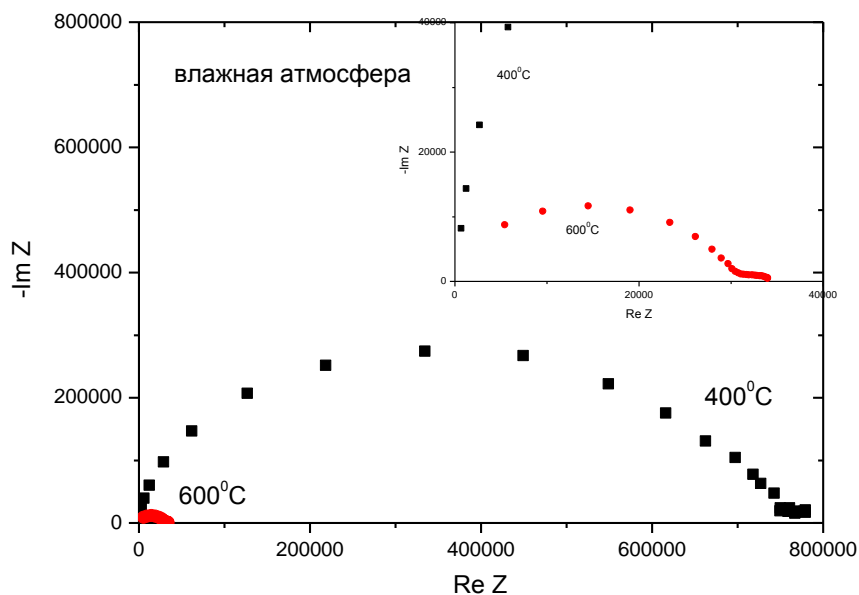


Рисунок 2.42 - Годограф импеданса $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ в атмосфере влажного воздуха при $T=400^\circ\text{C}$ и $T=600^\circ\text{C}$

Полученные температурные зависимости общей проводимости показали (рисунок 2.40), что низкотемпературный участок описывается прямолинейной зависимостью с энергией активации 0,76 эВ. Что типично для кислородно-ионного транспорта. Высокотемпературный участок описывается прямой с энергией активации 1,25 эВ. Это предполагает появление некоторого вклада электронной проводимости (p-типа). Установлено, что в атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°C значения общей проводимости возрастают по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. При температуре 400°C разность в значениях электропроводности полученных в атмосферах различной влажности составила $\sim 0,7$ порядка величины, что может быть связано с присутствием протонного вклада проводимости. Значение энергии активации незначительно понижаются от 0,76 эВ (сухая атмосфера, $T < 500^\circ\text{C}$) до 0,70 эВ (влажная атмосфера, $T < 440^\circ\text{C}$),

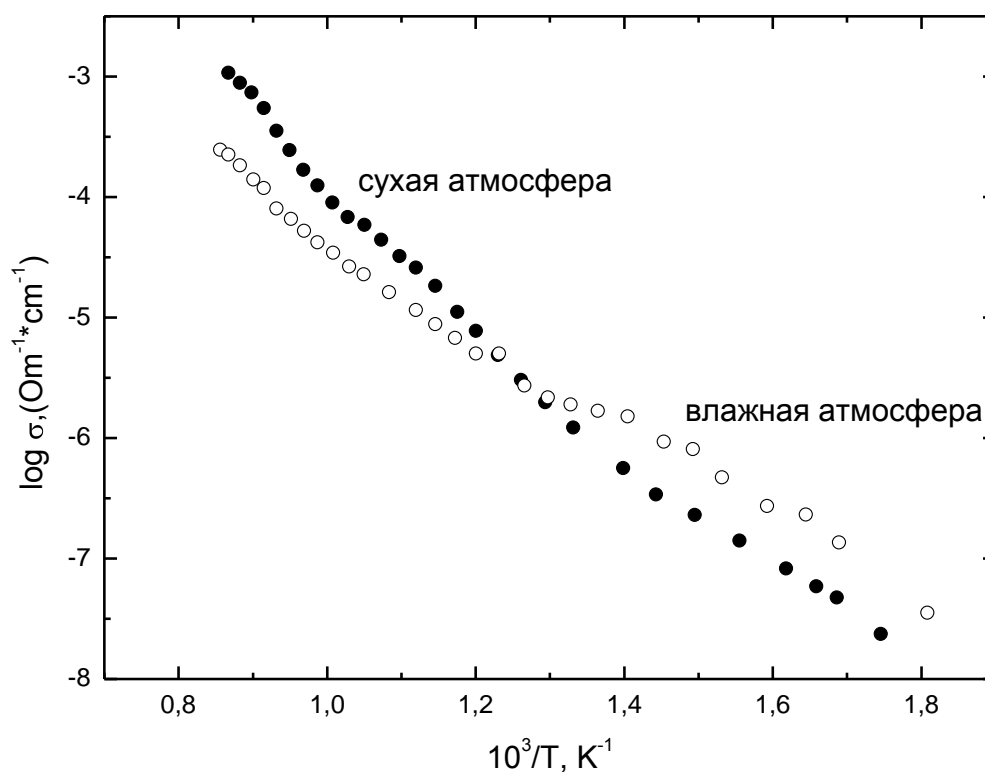
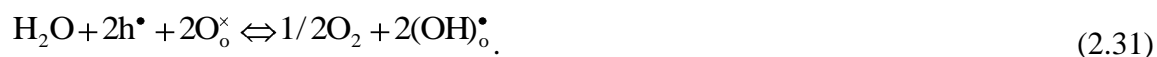


Рисунок 2.43 - Температурная зависимость общей проводимости образца состава $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ в интервале температур 300-1000°C в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера – закрытые значки, влажная атмосфера – открытые значки)

В области высоких температур ($T > 550^\circ\text{C}$) происходит смена энергии активации (сухая атмосфера), при этом она повышается до 1,25 эВ. Таким образом, в области высоких температур наблюдается смешанная ионно-дырочная проводимость. Процесс возникновения дырочной проводимости для структуры перовскита со структурными вакансиями кислорода обычно записывается следующей квазихимической реакцией:



В высоких температурах происходит снижение общей проводимости во влажной атмосфере. Этот эффект можно объяснить присутствием дырочной составляющей проводимости (сухая атмосфера). В результате внедрения воды происходит исчезновение дырок с одновременным выходом кислорода в газовую фазу. Данный процесс описывается в рамках квазихимии следующим уравнением:



Таким, образом, в температурной области, где присутствует некоторая доля дырочной проводимости, происходит смена типа доминирующих носителей в соответствии с уравнением (2.31), что сопровождается закономерным снижением общей электропроводности. Именно это обстоятельство приводит к заниженным результатам изменения массы в экспериментах по ТГ, так как накладываются два эффекта (выделение воды и поглощение кислорода при охлаждении) одновременно.

2.2.4.2. Измерение чисел переноса

Для подтверждения характера проводимости проводили измерения чисел переноса методом ЭДС. Измерения проводились в сухой и влажной атмосферах. Полученные данные приведены на рисунке 2.44. Из температурной зависимости ионных чисел переноса видно, что с увеличением температуры ионные числа переноса уменьшаются, что подтверждает наличие электронной проводимости в высоких температурах. При температуре ниже 450°C доминирует ионный транспорт. Природа электронной проводимости в высоких температурах была вскрыта для структурного аналога $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ при изучении зависимостей σ - $p\text{O}_2$ в работе [11]. Было показано, что в области $10^{-5} < p\text{O}_2 < 0.21$ атм она характеризуется дырочным типом. Поэтому можно предполагать, что и для изученного нами состава $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ природа электронной проводимости также p-типа.

Была произведена дифференциация общей проводимости образца на ионную и дырочную (сухая атмосфера) (рисунок 2.45). Парциальные проводимости были рассчитаны как произведение чисел переноса соответствующих носителей на величину экспериментально измеренной общей электропроводности. Энергии активации для парциальных проводимостей составили 1,58 эВ для высокотемпературного участка и 0,73 эВ для низкотемпературного. Видно, что кислородно-ионный транспорт преобладает в низких температурах, а в высоких – электронный.

Во влажной атмосфере оценен вклад протонной проводимости. Её доля в общей проводимости представлена на рисунке 2.46. При температуре ниже 400°C доминирует протонный транспорт. Как видно, значения протонной проводимости достаточно низкие, с энергией активации 0,45 эВ. При сравнении с известными высокотемпературными протонными проводниками на основе Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , содержащие такие же концентрации вакансий кислорода, например $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [7], можно сделать вывод, что для вольфрамата наблюдаются менее значительные эффекты увеличения проводимости во влажной атмосфере.

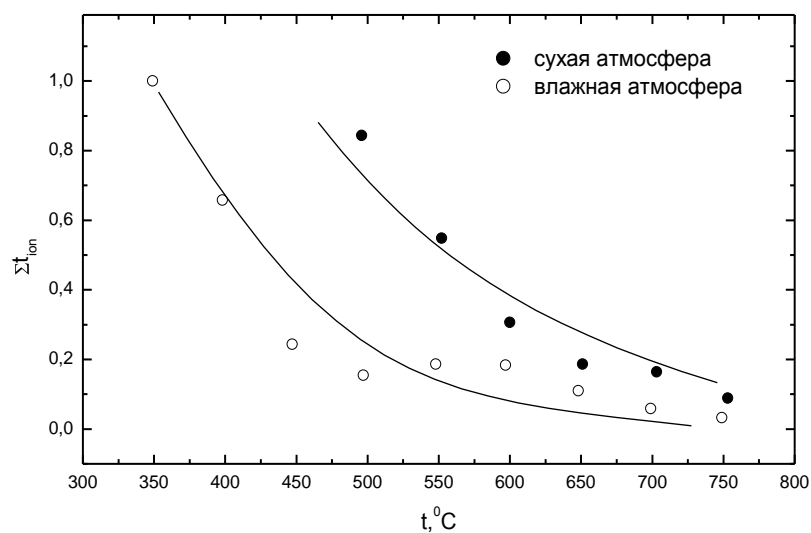


Рисунок 2.44 - Температурная зависимость ионных чисел переноса в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера – закрытые значки, влажная атмосфера – открытые значки)

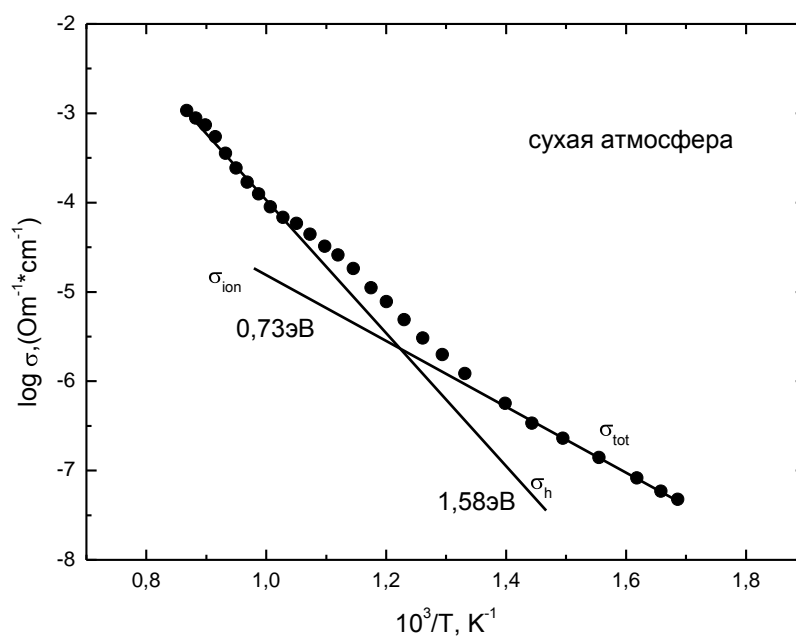


Рисунок - 2.45 Температурная зависимость электропроводности $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ в сухой атмосфере

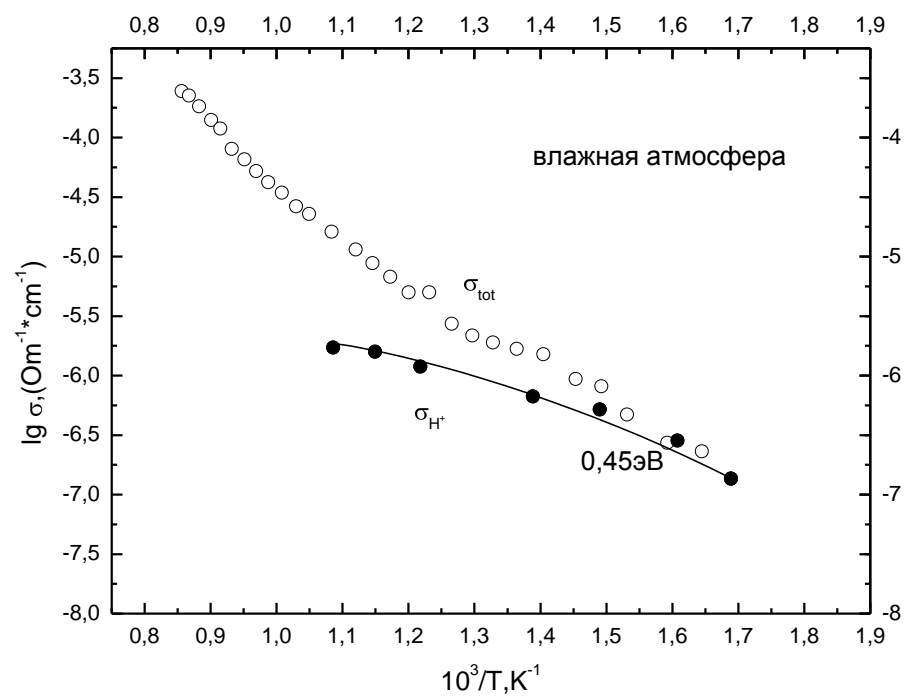


Рисунок 2.46 - Температурная зависимость электропроводности $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ во влажной атмосфере

2.2.5 Испытание электролитов в качестве элементов электрохимических устройств

Исследуемые в рамках данной работы фазы относятся к классу высокотемпературных протонных проводников. Преимуществом таких составов является чувствительность к присутствию паров воды в газовой фазе и высокая проницаемость для ионов водорода. В связи с этим, они являются перспективными с точки зрения использования как элементы электрохимических устройств.

2.2.5.1. Датчик влажности ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$)

Эффективность использования конкретной фазы в качестве основы для чувствительного элемента датчика влажности определяется величиной и скоростью отклика системы на изменение парциального давления паров воды в атмосфере, в которую он помещен. Анализ полученного массива экспериментальных данных показал, что наиболее перспективной в данном случае является фаза состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$.

В рамках представленной работы были проведены испытания керамики полученной на основе фазы $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в качестве элемента газового сенсора. Изучалась зависимость общей электропроводности при стадийной смене парциальных давлений паров воды над образцом. Исследования проводились в интервале температур $420\text{--}250^\circ\text{C}$ и парциальных давлений паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,2\cdot 10^{-5}\text{--}2,5\cdot 10^{-2}$ атм. Фиксировалось изменения общей электропроводности во времени при резкой смене влажности измерительной атмосферы. На рисунке 2.47 представлены типичные релаксационные кривые для $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в процессе внедрения воды при температуре 365°C .

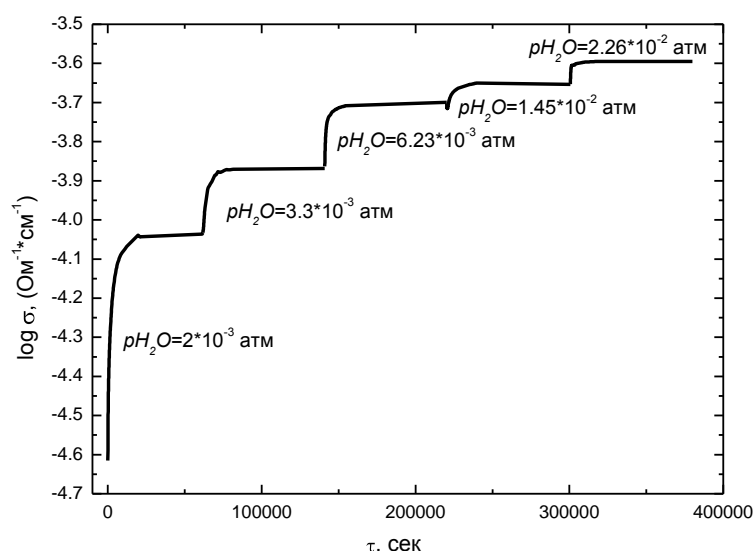


Рисунок 2.47 - Релаксационные кривые для $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в процессе внедрения воды при температуре 365°C

Наблюдалась хорошая обратимость значений проводимости при смене влажности атмосферы с меньшей на большую и в обратном направлении (рисунок 2.48).

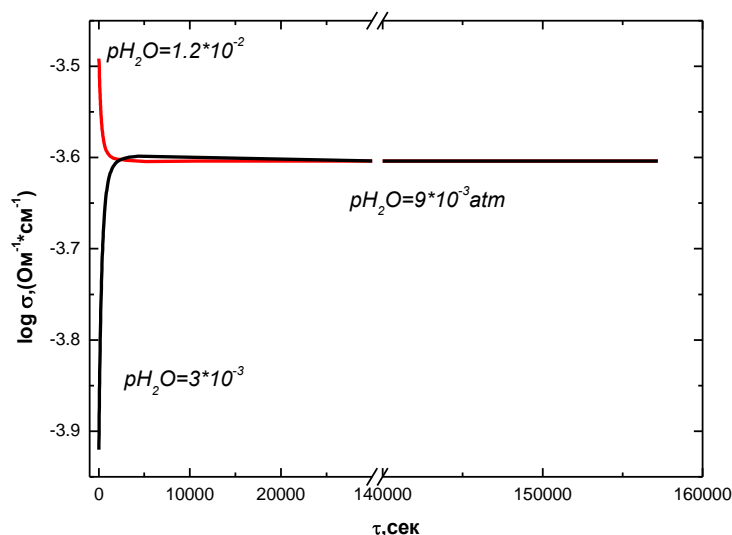


Рисунок 2.48 - Релаксационные профили при температуре 420°C

Для всех исследуемых температуры наблюдалась линейная зависимость проводимости от парциального давления паров воды. Данные представлены на рисунке 2.49.

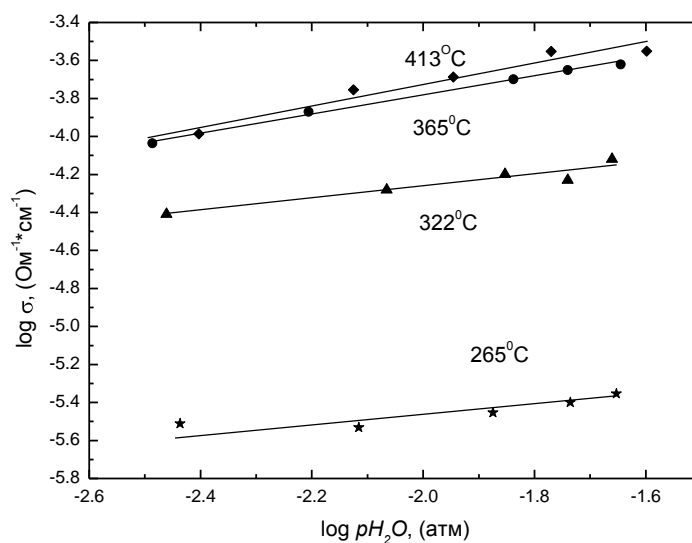


Рисунок 2.49 – Зависимость общей проводимости от парциального давления паров воды

Образец показывал стабильные характеристики в течении всего периода испытаний, 2200 часов. Таким образом, керамики на основе $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ может быть охарактеризована как стабильная. Фаза чувствительная к присутствию паров воды в интервале концентраций 10-20 000 ppm. Так же датчик на основе $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ в комплексе с кислородным датчиком может быть использован как водородный сенсор.

2.2.5.2. Испытания электролита модельного ТОТЭ

В последние годы активно развивающимся направлением в области водородной энергетики является создание и испытания высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Данный класс ТЭ имеет ряд преимуществ при сравнении с другими. Основные из них – использование дешевых оксидных материалов для электродов, отсутствие в топливном элементе жидкостей, и, соответственно, их циркуляции. К преимуществам твердоэлектролитных топливных элементов относится также их неприхотливость к чистоте используемого топлива.

Кроме того, сравнение КПД существующих и ожидаемых промышленных способов получения электроэнергии показывает, что среди прочих топливных элементов преимущества имеют ТОТЭ. Таким образом, энергетические установки, базирующиеся на ТОТЭ, являются на сегодняшний день наиболее перспективными в экономическом и экологическом аспектах.

В рамках представленной работы были проведены исследования образца состава $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ в качестве электролита модельного ТОТЭ. В качестве электродов были использованы Pt- для катодной области и Pd- для анодной. Исследуемый интервал температур составил 500-300 °С. Экспериментальная ячейка имела следующую структуру:



Наибольшее напряжение разомкнутой цепи составило 0.85 В при 500°С. На рисунке 2.47 представлена вольт-амперная характеристика, полученная при температуре 500 °С. Как видно, ВАХ имеет практически линейный характер. Электрические характеристики были стабильны во всем исследуемом временном интервале. Также была рассчитана удельная мощность. Данные представлены на рисунке 2.50. Максимальное значение составило 116 мВт/см².

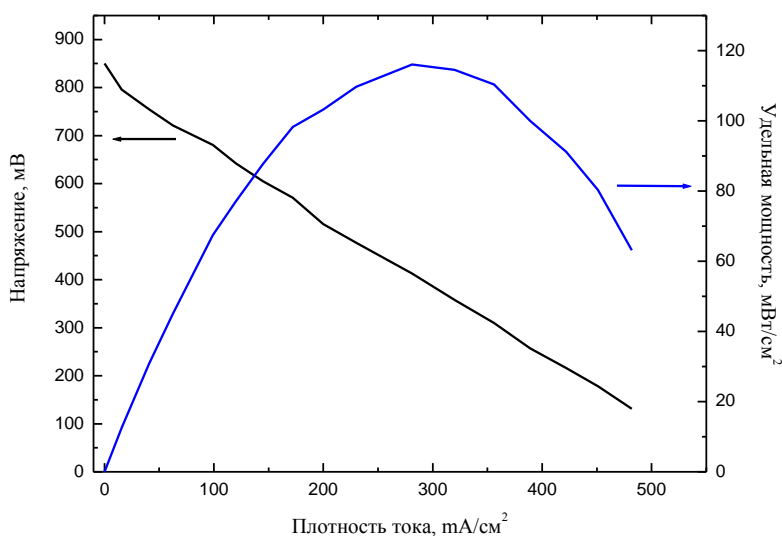


Рисунок 2.50 – Вольт-амперная характеристика и удельная мощность при 500°С

В сравнение с описанными в литературе твердоэлектролитными мембранами, полученные значения невелики. Необходимы дальнейшие исследования в данном направлении, поиск новых фаз с улучшенными характеристиками, поиск новых методов синтеза, увеличение качества получаемой керамики.

3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

1. Проведен синтез (твердофазным и растворным методами) следующих составов: $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, где $\text{Э} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}$, $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ и ряда составов из области гомогенности твердого раствора $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$. Фазы были аттестованы рентгеновским методом. Установлено, что фазы состава $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, где $\text{Э} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}$ обладают структурой одинарного перовскита, составы из области гомогенности твердого раствора $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ –структурой двойного перовскита, а фаза $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ характеризуется тетрагональной симметрией. Показано, что с увеличением концентрации меди в образцах из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ происходит уменьшение параметра кубической ячейки.

2. Проведена комплексная аттестация по электрическим свойствам образцов состава $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, где $\text{Э} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}$. Исследование общей проводимости 4-х контактным методом в широком температурном интервале в атмосферах различной влажности показало, что понижение общей электропроводности происходит в ряду $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Наибольшей проводимостью обладал образец состава $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Исследования общей электропроводности в сухой и влажной атмосферах показали, что эффект влажности не оказывает влияние на значения общей проводимости.

3. Кислородно-ионная составляющая проводимости была определена методом Аржанникова, а также оценена из зависимости σ - $p\text{O}_2$. Показано, что значения энергии активации, рассчитанные из температурной зависимости кислородно-ионной проводимости, характерны для кислородно-ионной проводимости. Влажность атмосферы не влияла на значения кислородно-ионной проводимости. Сопоставление данных по общей и кислородно-ионной проводимости для исследуемых составов позволило рассчитать ионные числа переноса. При $t = 700^\circ\text{C}$ числа переноса ионов составили 0.054% для $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и 2.4 % для $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{11}$. Установлено, что присутствие элемента с переменной степенью окисления для составов типа $\text{Sr}_2\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ приводит к увеличению вклада электронной составляющей проводимости, при этом величина кислородно-ионной проводимости практически не меняется.

4. Проведено измерение температурной зависимости общей электропроводности для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$. Показано, что с увеличением концентрации меди происходит уменьшение величины общей проводимости, как в сухой, так и во влажной атмосфере. Установлено, что в атмосфере влажного воздуха при температуре ниже 700°C значения общей проводимости возрастают по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. Таким образом, можно утверждать, что все исследуемые составы из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ способны к

интеркаляции воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости.

5. Для дифференциации электропроводности на составляющие было проведено измерение кислородно-ионных чисел переноса методом ЭДС. Показано, что в сухой атмосфере с увеличением концентрации меди падает доля ионной проводимости и, соответственно, растет доля электронной, что позволяет говорить о смешанном, ионно-электронном характере проводимости исследуемых фаз. Во влажной атмосфере наблюдалось уменьшение доли протонного переноса при увеличении концентрации меди. Для выделения вкладов кислородно-ионной и электронной проводимости было произведено дифференцирование общей проводимости на составляющие. Показано, что с увеличением концентрации меди происходит падение кислородно-ионной (в сухой атмосфере) и протонной (во влажной атмосфере) проводимости.

6. Для наиболее высокопроводящего состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ из области гомогенности $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ проведено исследование зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в температурном интервале 600-1000°C в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ атм) атмосферах. Показано, что влажность способствует увеличению электропроводности во всем интервале p_{O_2} . Однако наиболее значительный эффект наблюдается в средней области парциальных давлений кислорода, где доминирует кислородно-ионная проводимость. Также рассчитаны кислородно-ионные числа переноса. Показано, что в сухой атмосфере с понижением температуры возрастает доля ионной проводимости, и при температуре ниже 600°C в широкой области p_{O_2} доминирующей является кислородно-ионная проводимость.

7. Для состава $\text{Sr}_3\text{CuNb}_2\text{O}_9$ проведено исследование зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере. Показано, что в области средних и высоких парциальных давлений кислорода электропроводность не зависит от p_{O_2} . Для области низких парциальных давлений кислорода ($p_{\text{O}_2}<10^{-11}$ атм) наклон изотерм отрицательный, что указывает на преобладающий вклад электронной проводимости n-типа.

8. Изучена каталитическая активность образцов $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в реакции парциального окисления метана. Показано, что катализаторы начинают работать при температуре выше 400°C. Степень превращения метана при 750°C достигает 100%.

9. Проведен твердофазный синтез следующих составов: $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$. Рентгенографический анализ показал, что фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ получены однофазными и обладают структурой одинарного перовскита. Состав $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ обладает структурой двойного

перовскита. Составы $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ однофазными не получены даже после 480 часов выдержки.

10. Для составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ изучена зависимость электрических свойств от варьирования pH_2O в широкой области температур. Чувствительность проводимости к парам воды отражает факт появления протонных носителей тока, соответственно происходит переход от доминирующего кислородного к протонному переносу. Для состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ исследована внутрифазная химическая диффузия воды. Для этого изучалась зависимость общей электропроводности при стадийной смене парциальных давлений паров воды над образцом. Выявлена тенденция увеличения коэффициента диффузии при увеличении количества воды, интеркалируемого в структуру сложного оксида.

11. Исследования электропроводности для образца $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ показали, что низкотемпературный участок описывается прямолинейной зависимостью с энергией активации 0.76 эВ, что типично для кислородно-ионного транспорта. Высоко температурный участок описывается прямой с энергией активации 1.25 эВ. Это предполагает появление некоторого вклада электронной проводимости (р-типа). Установлено, что в атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500°C значения общей проводимости возрастают по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. Для подтверждения характера проводимости проведены измерения чисел переноса методом ЭДС. С увеличением температуры ионные числа переноса уменьшаются, что подтверждает наличие электронной проводимости в высоких температурах. Во влажной атмосфере при температуре ниже 400°C доминирует протонный транспорт.

12. Проведены тестирования исследуемых фаз в качестве элементов электрохимических устройств. Показано, что наиболее перспективен в качестве мембраны датчика влажности является состав $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Исследования показали, что фаза проявляется хорошую обратимость на смену влажности атмосферы. Рабочий интервал содержания воды в атмосфере 10-20 000 ppm. Совместно с датчиком кислорода может быть использован в качестве водородного сенсора.

Также были проведены исследования фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в качестве электролита модельного ТОТЭ. Испытания показали небольшие значения удельной мощности, максимум составил 116 мВт/см^2 .

3.1 Модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей

В работе использован следующий алгоритм исследования физико-химических свойств структурно-разупорядоченных перовскитов и формирования материалов с целевыми свойствами на их основе:

- 1) Обзор литературных данных по материалам с перовскитоподобной структурой, обладающих проводящими свойствами по различным типам носителей (O^{2-} , e , H^+)
- 2) Синтез оксидных порошков структурно-разупорядоченных перовскитов методами твердофазного синтеза и из жидких прекурсоров.
- 3) Исследование областей гомогенности твердых растворов структурно-разупорядоченных перовскитов.
- 4) Структурная аттестация сложнооксидных фаз при помощи рентгенофазового анализа.
- 5) Исследований каталитической активности структурно-разупорядоченных перовскитов в реакции парциального окисления метана
- 6) Исследование электротранспортных свойств структурно-разупорядоченных перовскитов в широких температурных интервалах.
- 7) Комплексная аттестация сложнооксидных материалов по транспортным свойствам (общая проводимость при вариации T , pO_2 , pH_2O , дифференциация ее на составляющие), измерения на переменном и постоянном токе. Определение чисел переноса носителей заряда: метод ЭДС, расчеты парциальных проводимостей из зависимостей «проводимость- pO_2 - pH_2O ».
- 8) Установление природы взаимовлияния кислородной протонной и катионной подсистем на формирование доминирующего типа проводимости.
- 9) Испытание структурно-разупорядоченных перовскитов в качестве материала для мембраны топливного элемента и газового сенсора на H_2

Данный алгоритм исследования материалов, перспективных для использования на практике в качестве компонентов электрохимических устройств, с применением разнообразных методик позволяет проследить всю логику от синтеза порошков к свойствам керамики и получать материалы с заданными свойствами путем целенаправленного варьирования состава, методов получения. Подход такого рода позволяет также подбирать материалы конкретного состава для определенных электрохимических устройств, таких как кислородные сенсоры, кислородные насосы,

твердые электролиты топливных элементов, активные материалы каталитических устройств и систем и другие.

В работе также показана необходимость и значимость применения комплексного подхода к исследованию физико-химических свойств структурно-разупорядоченных перовскитов и материалов с целевыми свойствами на их основе. Результатом такого подхода является выбор круга объектов, перспективных для практического использования и дальнейшего внедрения в технику и технологию.

3.2 Рекомендации по возможности использования результатов проведенных НИР в реальном секторе экономики

По результатам выполненных комплексных исследований выявлены наиболее перспективные составы с точки зрения электропроводящих свойств и устойчивости в условиях работы при повышенных температурах и варьировании термодинамических параметров. Полученные данные о характере электропереноса структурно-разупорядоченных перовскитов носят справочный характер и могут быть использованы в статьях и обзорах по данной тематике, а также при создании материалов для электрохимических устройств на их основе. Кроме того, результаты исследований могут войти в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии. Полученные результаты могут быть использованы для создания различных электрохимических устройств.

Поиск катализаторов, которые бы обеспечили максимальный выход водорода при наиболее низких температурах в процессе парциального окисления метана, является весьма перспективным в аспекте развития технологии производства водородного топлива. Результаты исследований, полученные в этой области, могут быть использованы при создании энергоносителей в переносных и стационарных электростанциях, работающих на водороде.

Результаты исследований могут найти применение в ряде приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации: индустрии наносистем и материалов, энергетике и энергосбережении, рациональном природопользовании, транспортных и авиационных системах. Проект связан со следующими критическими технологиями РФ: технологией водородной энергетики, технологией создания и обработки композиционных и керамических материалов и технологией создания мембран и каталитических систем.

4 Публикация результатов НИР

4.1 Общие сведения

Наиболее значимые результаты данной научно-исследовательской работы были опубликованы в двух журналах ВАК «Электрохимия» и «Альтернативная энергетика и экология».

- ✓ «Синтез, структура и электрические свойства кислород – дефицитных перовскитов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ». Журнал «Электрохимия», 2010, том 46, № 7
- ✓ «Изучение процесса интеркаляции воды и электрические свойства $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ », журнал «Альтернативная энергетика и экология», раздел конструкционные материалы, 2010, №6.

4.2 Экспертные заключения

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»



Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета, профессор, д.х.н. Черепанов Владимир Александрович
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью Анимиды И.Е., Догодаевой Е.Н., Нохрина С.С., Косаревой О.А., Неймана А.Я. «Синтез, структура и электрические свойства кислород - дефицитных перовскитов $Ba_3In_2ZrO_8$ и $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ »; 7 листов

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует
(следует ли)

получить разрешение Министерства образования и науки Российской Федерации
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета,
профессор, д.х.н.

В.А. Черепанов

(подпись)

Главный специалист ОНТИ УНИ

Н.П. Неврасова

(подпись)

Начальник Первого отдела

А.Г. Гришин

(подпись)



**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета, профессор, д.х.и. Черепанов Владимир Александрович
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью Догодаевой Е.Н., Тарасовой Н.А., Анимиты И.Е. «Изучение процесса интеркаляции воды и электрические свойства $Sr_{1-x}Cu_xNb_{12}O_{11}$ »; 9 листов

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует
(следует ли)

получить разрешение Министерства образования и науки Российской Федерации
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета,
профессор, д.х.и.


(подпись)

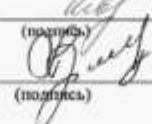
В.А. Черепанов

Главный специалист ОНТИ УНИ


(подпись)

Н.П. Непряева

Начальник Первого отдела


(подпись)

А.Г. Гришин

УДК 544.6.018.42-16

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

© 2010 г. И. Е. Анимитца¹, Е. Н. Догодаева, С. С. Нохрин, О. А. Косарева, А. Я. Нейман

Уральский государственный университет им. А.М. Горького

620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51, Россия

Поступила в редакцию 05.08.2009 г.

Синтезированы (твердофазным и растворным методами) перовскитные фазы составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ с номинальной концентрацией структурных вакансий кислорода 1/9 и 1/12 соответственно. Рентгеновским методом установлено, что обе фазы характеризуются кубической симметрией с параметрами решетки $a = 0.4193(2)$ нм и $a = 0.4204(3)$ нм соответственно. По отсутствию сверхструктурных линий сделан вывод о статистическом расположении вакансий кислорода. Методами ТГ и масс-спектрометрии доказано, что фазы способны к обратимому внедрению воды из газовой фазы ($p\text{H}_2\text{O} = 2 \times 10^{-2}$ атм), причем наблюдается корреляция между концентрацией вакансий кислорода и количеством внедренной воды. Общее содержание воды достигало 0.9 моль на формульную единицу, что в пересчете на перовскитную единицу ABO_3 составило 0.3 и 0.23 моль H_2O соответственно. Измерение температурных зависимостей электропроводности в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды ($p\text{H}_2\text{O} = 3 \times 10^{-5}$ и $p\text{H}_2\text{O} = 2 \times 10^{-2}$ атм) показало значительное увеличение проводимости и снижение энергии активации до 0.52 эВ во влажной атмосфере, что обусловлено появлением протонного переноса. Величина протонной проводимости достигает $5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C для образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что основной формой нахождения протонов в структуре являются OH^- -группы.

Ключевые слова: перовскиты, $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, кислородные вакансии, протонная проводимость

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_{3-x} , в которых присутствуют вакансии кислорода, интенсивно исследуются как высокотемпературные протонные проводники. Именно наличие кислородных вакансий определяет возможность появления в структуре протонных дефектов при контакте с водосодержащей атмосферой [1–3]. Дефицит ионов кислорода может задаваться введением в А- или В-подрешетки примеси меньшей степени окисления (акцепторное допирование) либо может быть обусловлен структурными особенностями. К настоящему времени класс примесных высокотемпературных протонных проводников достаточно подробно описан. Основное внимание исследователей уделено цератам и цирконатам стронция и бария [4].

Другой класс проводников, структурно-разупорядоченных, с точки зрения высокотемпературного протонного транспорта, менее изучен, однако как высокотемпературные кислородно-ионные проводники они ранее достаточно интенсивно исследовались [5]. Среди перовскитоподобных фаз ABO_{3-x} со структурно вакантными кислородными

позициями известны следующие составы гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-m}$:

$$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5 (n = 2) = \text{ABO}_{2.5};$$

$$\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_8 (n = 3) = \text{ABO}_{2.67};$$

$$\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11} (n = 4) = \text{ABO}_{2.75};$$

$$\text{ABO}_3 (n = \infty),$$

характеризующиеся значительными вариациями степени некомплектности кислородной подрешетки [6–8].

Наибольший кислородный дефицит реализуется для структуры браунмиллерита $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, где вакансии кислорода упорядочены. Как пример высокотемпературного протонного проводника с подобной структурой можно назвать соединение $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, которое способно диссоциативно внедрять до 1 моля воды, образуя фазу $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ [9–11]. Однако упорядочение вакансий кислорода не позволяет реализоваться высоким подвижностям протонов и, соответственно, высоким значениям протонной проводимости.

Для составов с промежуточными концентрациями вакансий кислорода, например, $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_8$, $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$, может реализоваться статистическое расположение вакансий кислорода, что с точки зрения транспортных свойств представляет больший интерес.

¹ Адрес автора для переписки: iina.animitsa@usu.ru (И.Е. Анимитца).

Следует упомянуть, что круг объектов из указанного диапазона составов может быть значителен, так как допускаются различные зарядовые комбинации элементов А- и В-подрешеток. Кроме того, возможно усложнение составов при создании многоподрешеточных структур, например, при введении в В-подрешетку разноразмерных или разнозарядных элементов, что может приводить к возникновению сверхструктур и различным видам упорядочений. Если в А-подрешетке находится элемент со степенью окисления +2 (например, щелочноземельный металл), то зарядовые комбинации элементов в В-подрешетке возможны как 1 + 6, 2 + 5, 3 + 4. Поэтому с точки зрения материаловедения, возможен широкий поиск новых фаз с улучшенными свойствами.

Примером могут являться ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов состава $\text{Sr}_6\text{M}_2\text{O}_{11} = \text{Sr}_4^{(\text{ky6})}(\text{Sr}_2\text{M}_2)^{(\text{окт})}\text{O}_{11}[\text{V}_6]_1$ (где М – Nb, Ta) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} = \text{Ba}_4^{(\text{ky6})}(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)^{(\text{окт})}\text{O}_{11}[\text{V}_6]_1$ со структурой криолита-злпсолита (двойные перовскиты), где $[\text{V}_6]$ – структурная вакансия кислорода. Для этих фаз реализуется шахматное упорядочение разнозарядных катионов в В-подрешетке и статистическое распределение вакансий кислорода, поэтому, параметр решетки a удваивается. Впервые возможность внедрения воды в такие структуры и реализация протонного переноса показана в работах [12–19]. При практически полном заполнении вакансий кислорода молекулами воды из газовой фазы достигается теоретически возможный предел гидратации, равный 1 моль H_2O .

Если ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов как высокотемпературные протонные проводники достаточно хорошо описаны, то сведения о высокотемпературном протонном транспорте в фазах с другими зарядовыми комбинациями практически отсутствуют. В литературе имеются сведения о существовании гомологического ряда $\text{Ba}_x\text{Zr}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_{3x-1}$, в работе [20] описан разрез $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-0.5x}$, для которого наибольшие значения кислородно-ионного транспорта реализовались у составов $0.5 \leq x \leq 0.7$.

Целью настоящей работы являлся синтез образцов составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8 = \text{Ba}(\text{In}_{0.67}\text{Zr}_{0.33})\text{O}_{2.67}[\text{V}_6]_{0.33}$, $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} = \text{Ba}(\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_{2.75}[\text{V}_6]_{0.25}$, изучение их электрофизических свойств и доказательство реализации протонного переноса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ были получены на воздухе методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 , In_2O_3 , ZrO_2 квалификации “ос.ч.”. Синтез проводи-

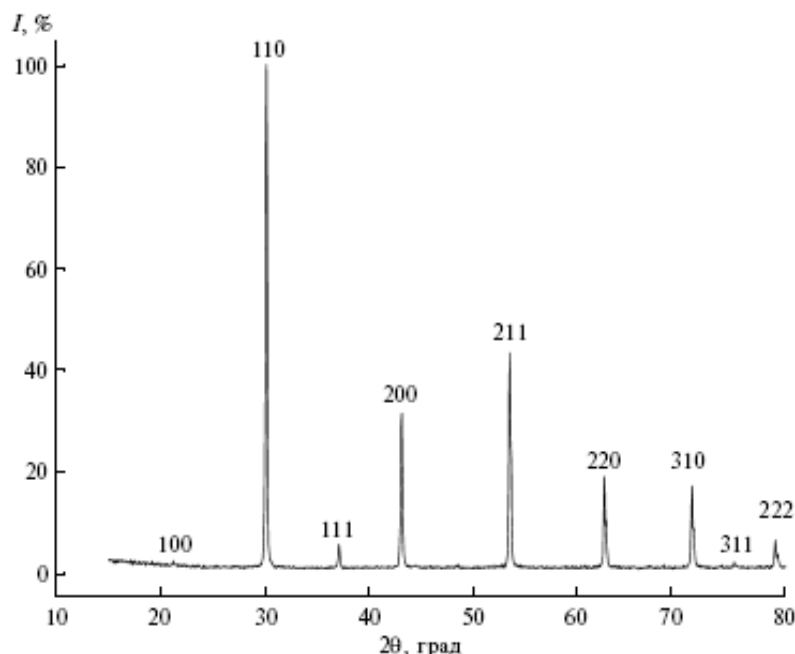
ли в температурном интервале 800–1300°C при ступенчатом нагревании с шагом 100°C и изотермических выдержках по 20 ч. Кроме того, эти же составы были получены растворным методом с последующим отжигом. Карбонат бария BaCO_3 и оксид индия In_2O_3 предварительно прокаливали при 500°C в течение 2 ч. Рассчитанные количества BaCO_3 , In_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в азотной кислоте HNO_3 (1 : 1). Растворы сливали вместе и добавляли аминоуксусную кислоту, далее упаривали досуха. Для получения мелкодисперсной фазы был использован метод “сжигания” сухого остатка, в результате чего вещество резко увеличивалось в объеме за счет выделения большого количества газов. Дальнейшую термообработку вели при тех же температурах 800–1300°C с промежуточными перетираниями, но по сравнению с твердофазным методом синтеза, для получения конечного продукта суммарное время отжигов сократилось в 2 раза. Образцы были аттестованы рентгенографически. Съемку проводили на дифрактометре Bruker Advance D8 в CuK_α -излучении в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$.

Для исследования электрических характеристик образцы готовили в виде таблеток. Спекание проводили на воздухе при температуре 1400°C (24 ч). На шлифованные торцевые поверхности наносили платиновые электроды, для приготовления которых использовали мелкодисперсную платиновую пасту, смешанную со спиртовым раствором канифоли. Припекание Pt-электродов проводили при температуре 900°C в течение 1 ч на воздухе.

Электропроводность измеряли двухконтактным методом при варьировании температуры, парциального давления паров воды и кислорода. Измерения проводили методом электрохимического импеданса на измерителе-анализаторе ИПУ в интервале частот 1–10⁶ Гц. Расчет параметров объемного сопротивления выполняли с помощью программы EQUIVCRT.

Влажная атмосфера задавалась барботированием воздуха через насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм). Сухая атмосфера задавалась циркуляцией воздуха через порошок P_2O_5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-5}$ атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO_2 из воздуха, для влажной атмосферы – с помощью добавочного сосуда с 20%-ным раствором NaOH, для сухой – с использованием реактива “Аскарит”. Влажность контролировали датчиком влажности HPH-3610 Honeywell. Задание и контроль парциального давления кислорода осуществляли с помощью электрохимического насоса и датчика, изготовленных на основе электролита $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Для получения гидратированных форм образцов их подвергали термической обработке во влажной

Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$.

атмосфере путем медленного охлаждения от 1000°C до комнатной температуры со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Предварительно гидратированные образцы исследовали на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 25 до 1000°C в атмосфере Ar при скоростях $10^\circ/\text{мин}$. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos. Термический анализ также проводили на термовесах Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) в режиме циклирования (скорость нагрева—охлаждения $1^\circ/\text{мин}$) в сухой и влажной атмосферах.

Метод ИК-спектроскопии использовался для идентификации кислородно-водородных группировок. Съемку проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ методом диффузного отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы составов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, предварительно обработанные в атмосфере с низким содержанием паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-5}\text{ атм}$), были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Полученные данные позволили

установить, что образцы, полученные как по растворной, так и по твердофазной технологиям, однофазны и характеризуются структурой одинарного перовскита с параметрами кубической ячейки $a = 0.4193(2)\text{ нм}$ и $a = 0.4204(3)\text{ нм}$ соответственно (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Метод синтеза не повлиял на структурные характеристики исследуемых фаз. На рис. 1 приведена рентгенограмма для образца $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Полученные структурные данные хорошо согласуются с литературными [20], кроме того, для Sr-аналога состава $\text{Sr}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ [21] также установлена структура одинарного перовскита с близким параметром $a = 0.4107(2)\text{ нм}$. Отсутствие сверхструктурных линий позволяет говорить о преимущественно статистическом расположении Zr^{4+} и In^{3+} в В-подрешетке, что отличает эти фазы от двойных перовскитов состава $\text{A}_4^{2+}(\text{B}_2^{2+}\text{B}_2^{5+})\text{O}_{11}$ и $\text{A}_4^{2+}(\text{B}_2^{2+}\text{B}_2^{6+})\text{O}_{11}$ [22]. Этот факт объясняется близкими размерными характеристиками ионов Zr^{4+} и In^{3+} ($R_{\text{Zr}} = 0.072\text{ нм}$, $R_{\text{In}} = 0.080\text{ нм}$ [23]). Как известно, для перовскитов $\text{A}(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3$ эффекты упорядочения катионов в В-подрешетке тем выше, чем больше различие в размерах катионов В и В' [24].

Таким образом, можно предполагать, что полученные фазы $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ характеризуются статистическим распределением вакансий кислорода, номинальная концентрация которых

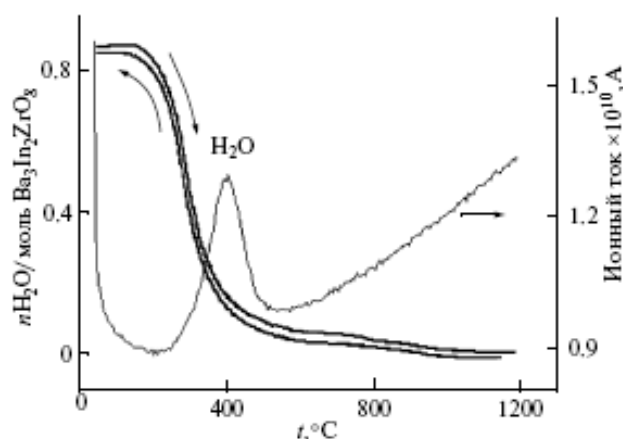
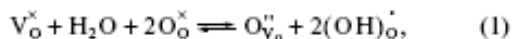


Рис. 2. Данные ТГ и масс-спектрометрии образца состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм).

составляет 1/9 и 1/12 соответственно. Рентгенографирование образцов, обработанных во влажной атмосфере, не выявило каких-либо структурных изменений.

Термогравиметрические исследования показали, что обе фазы во влажной атмосфере в процессе нагрева—охлаждения претерпевают обратимые изменения массы. Из данных по масс-спектрометрии установлено, что эти эффекты обусловлены процессами удаления—внедрения воды. Сопоставление данных ТГ и масс-спектрометрии на примере состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ представлено на рис. 2, изменения массы пересчитаны на количество молей воды, приходящихся на формульную единицу сложного оксида. Как видно, основная потеря массы (нагрев) наблюдается при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, незначительное уменьшение массы происходило в области температур $400\text{--}1000^\circ\text{C}$. При температуре выше 1000°C происходила стабилизация массы. При охлаждении образец полностью восстанавливал исходное значение массы. Аналогичные результаты получены и для $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$. Общее изменение массы для обоих образцов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ составило около 0.9 моль воды на 1 формульную единицу, что в пересчете на перовскитную единицу ABO_3 составило 0.3 и 0.225 моль H_2O соответственно. Диссоциативное внедрение воды в структуру сложных оксидов, содержащих вакансии кислорода, обычно трактуется в рамках квазихимического формализма как равновесие типа [14, 15]:

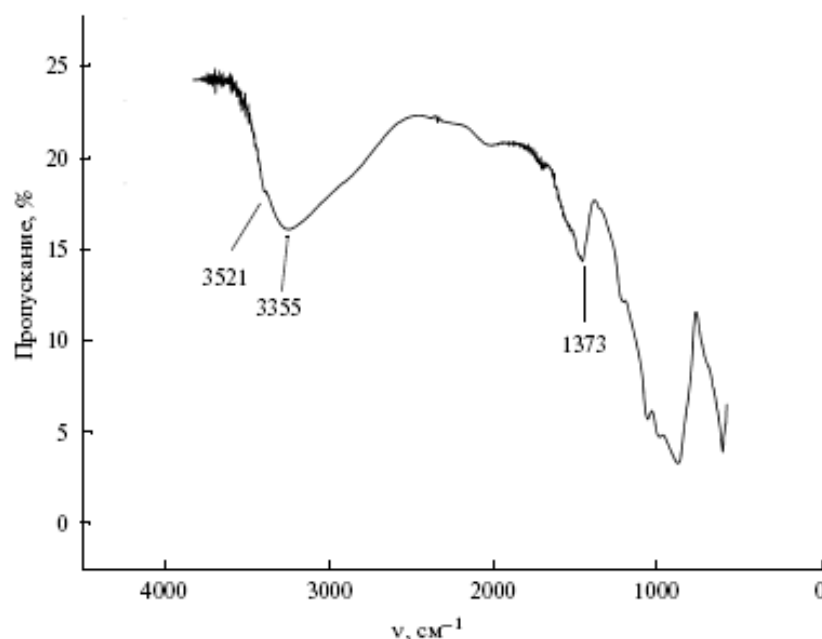


где V_{O}^{\bullet} — структурная вакансия кислорода, $\text{O}_{\text{O}}^{\bullet}$ — кислород в регулярной позиции, $\text{O}_{\text{V}_{\text{O}}}^{\bullet}$ — кислород на месте структурной вакансии кислорода, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ — гидроксо-группа в подрешетке кислорода. Поэтому

можно ожидать, что кислород-дефицитные фазы будут характеризоваться некоторым уровнем водопоглощения вплоть до максимального теоретически возможного, рассчитанного, исходя из полного заполнения вакансий кислорода молекулами воды. Таким образом, можно заключить, что вакансии кислорода в исследуемых фазах доступны для внедрения воды из газовой фазы и ее количество коррелирует с концентрацией вакансий кислорода.

Термоциклирование образцов в сухой атмосфере не приводило к изменениям массы, что также подтверждает, что все эффекты изменения массы во влажной атмосфере обусловлены выделением (нагрев) либо поглощением (охлаждение) воды.

Наличие кислородно-водородных группировок в структуре исследуемых фаз подтверждали методом ИК-спектроскопии. Известно, что поглощение в области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям кислородно-водородных группировок [25]. В ИК-спектрах исследуемых образцов регистрировалась широкая размытая полоса в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Однако в области валентных колебаний невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к колебаниям различных кислородно-водородных группировок. В связи с этим, особый интерес представляет исследование деформационных колебаний. Область деформационных колебаний воды наиболее чувствительна к изменению состояния воды и позволяет проводить идентификацию по типу кислородно-водородных группировок [25]. Например, частота деформационных колебаний изолированной молекулы воды 1595 см^{-1} , которая при ассоциации смещается в коротковолновую область и проявляется при $1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, ион гидроксония H_3O^+ поглощает в области $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, а гидроксо-группа OH^- — ниже 1500 см^{-1} . Количество компонент в спектре в области дефор-

Рис. 3. ИК-спектр гидратированного образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$.

мационных колебаний О—Н-связей, как правило, соответствует количеству различных типов кислородно-водородных группировок в гидрате [25].

Как видно из данных рис. 3, в области деформационных колебаний наблюдается значительная по интенсивности полоса 1373 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебанию ОН-группы. Других форм кислородно-водородных группировок (H_2O , H_3O^+) не обнаружено. Таким образом, можно заключить, что при диссоциативном внедрении воды атомы водорода, локализуясь на атомах кислорода, находятся только в форме гидроксильных групп.

Исследования общей проводимости проводились методом электрохимического импеданса в атмосферах различной влажности. Было установлено, что вид годографов для керамических образцов, полученных разными методами, отличался (рис. 4, 5). В общем случае спектр был представлен двумя полуокружностями — первая (высокочастотная), исходящая из начала координат и характеризующая объемные свойства электролита, и вторая, которая может быть отнесена к зернограничному отклику. Для образца, синтезированного по твердофазному методу, проявлялась значительная дуга, обусловленная вкладом зернограничной составляющей. Кроме того, эта керамика в процессе термоциклирования растрескивалась. Напротив, для образца, полученного по растворной технологии, наблюдалась небольшая вторая полуокружность, такая же

керамика обладала хорошими механическими свойствами. Вычисление объемных вкладов (удельные характеристики) показало, что независимо от метода получения, величины сопротивлений образцов одного состава практически совпадали.

Температурные зависимости проводимости представлены на рис. 6. Значения общей проводимости состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ несколько выше, чем у $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ во всем исследуемом температурном интервале, что, вероятно, обусловлено большей концентрацией вакансий кислорода. Зависимости электропроводности (сухая атмосфера) высокотемпературного участка ($T > 450^\circ\text{C}$) аппроксимировались прямыми с энергиями активации 0.82 эВ , что является типичным для кислородно-ионного транспорта. Постоянство электропроводности при вариации $p\text{O}_2$ (рис. 7) подтверждает ионный характер проводимости.

Некоторое уменьшение энергии активации в области низких температур (рис. 6) обусловлено присутствием незначительного протонного вклада проводимости, поскольку известно, что даже при обработке образцов в атмосфере с низким парциальным давлением паров воды ($p\text{H}_2\text{O} = 3 \times 10^{-5}\text{ атм}$) в ИК-спектрах фиксируются небольшие полосы от ОН-групп. Таким образом, в формально сухой атмосфере с минимальной влажностью возможен вклад протонной проводимости.

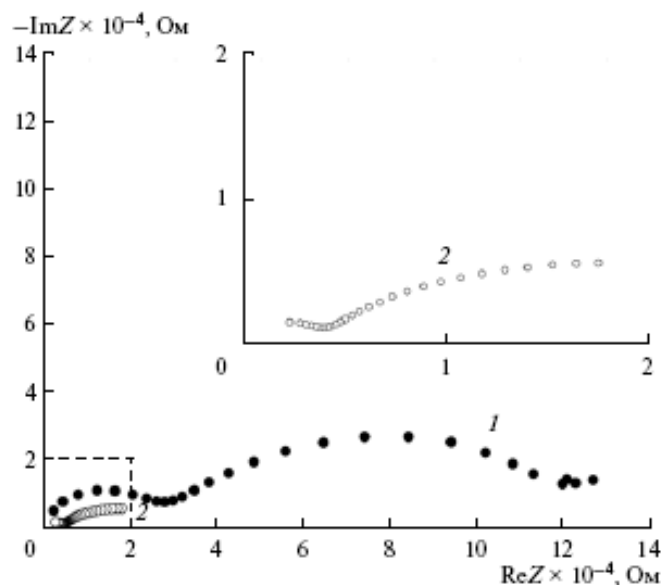


Рис. 4. Годограф импеданса $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, полученного по твердофазной технологии; атмосфера сухого (1) и влажного (2) воздуха, $T = 380^\circ\text{C}$.

Во влажной атмосфере при температуре ниже 700°C значения общей проводимости возрастают по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. Различия в значениях достигают одного порядка величины. Чувствительность проводимости к парам воды отражает факт появления протонных носителей тока, соответственно происходит переход от доминирующего кислородного к про-

тонному переносу. В области температур $T < 450^\circ\text{C}$ энергии активации понижались до 0.52 эВ .

Сопоставление полученных данных по электропроводности для исследуемых образцов $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ с литературными данными [20] показывает хорошее качественное согласие. Однако корректное сопоставление провести невозможно,

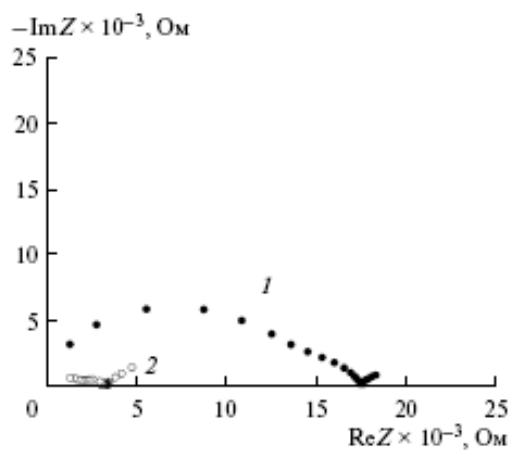


Рис. 5. Годограф импеданса $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, полученного по растворной технологии; атмосфера сухого (1) и влажного (2) воздуха, $T = 380^\circ\text{C}$.

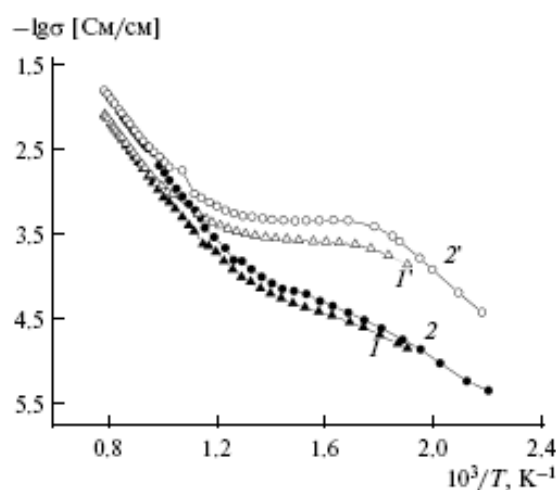


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ (сухая – 1 и влажная – 1' атмосфера) и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ (сухая – 2 и влажная – 2' атмосфера).

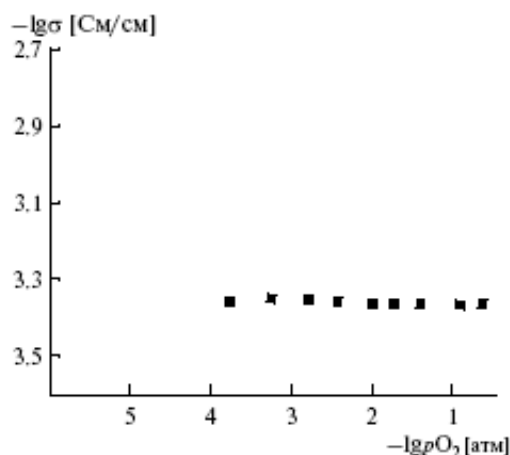


Рис. 7. Изотерма проводимости $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ от парциального давления кислорода (сухая атмосфера, $T = 620^\circ\text{C}$).

поскольку в работе [20] использовалась атмосфера неконтролируемой влажности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез кислород-дефицитных фаз $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ и $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, обладающих структурой кубического перовскита. Доказано, что обе фазы способны к диссоциативному внедрению воды из газовой фазы. Количество молей воды, поглощаемой образцами, коррелирует с концентрацией вакансий кислорода и соответствует практически их полному заполнению. Появление протонных дефектов в структуре сложных оксидов приводит к возникновению протонной проводимости, величина которой достигает $5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ при 300°C . Методом ИК-спектроскопии установлено, что основной формой нахождения протонов в структуре являются OH^- -группы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-01149 и Федерального агентства по науке и инновациям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kreuer K.D. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 285.
2. Kreuer K.D. // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 149.
3. Norby T. // Korean J. Ceram. 1998. V. 4. P. 128.
4. Пальгус С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 82 с.
5. Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., Loye H.-C. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 215.
6. Smyth D.M. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1985. V. 5. P. 329.
7. Hagenmuller P., Pouchard M., Grenier J.C. // J. Mater. Educ. 1990. V. 12. P. 297.
8. Ковба Л.М. // Проблемы кристаллохимии: Сб. науч. тр. М.: Наука, 1988. С. 120.
9. Zang G.B., Smyth D.M. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 161.
10. Schober T., Friedrich J., Krug F. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 9.
11. Schober T., Friedrich J. // Solid State Ionics. 1998. V. 113–115. P. 369.
12. Glöckner R., Neiman A., Larring Y., Norby T. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 369.
13. Animitsa I., Neiman A., Sharafutdinov A., Nochrin S. // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 265.
14. Анимитса И.Е., Нейман А.А., Шарифутдинов А.Р., Казакова М.Г. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 305.
15. Animitsa I., Norby T., Marion S., Glöckner R., Neiman A. // Solid State Ionics. 2001. V. 145/1–4. P. 357.
16. Colomban Ph., Romain F., Neiman A., Animitsa I. // Solid State Ionics. 2001. V. 145/1–4. P. 339.
17. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. // Solid State Ionics. 2003. V. 162–163. P. 63.
18. Animitsa I., Denisova T., Neiman A., Nepryahin A., Kochetova N., Zhuravlev N., Colomban Ph. // Solid State Ionics. 2003. V. 162–163. P. 73.
19. Animitsa I., Neiman A., Titova S., Kochetova N., Isaeva E., Sharafutdinov A., Timofeeva N., Colomban Ph. // Solid State Ionics. 2003. V. 156. P. 95.
20. Manthiram A., Kuo J.F., Goodenough J.B. // Solid State Ionics. 1993. V. 62. P. 225.
21. Arachi Y., Asai T., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 757.
22. Hoffmann R., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. Bd 575. S. 154.
23. Shannon R.D., Prewitt C.T. Acta Crystallograph. 1976. A32. P. 751.
24. Уэллс А. Структурная и неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. 603 с.
25. Юсневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕРКАЛЯЦИИ ВОДЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$

Е.Н. Догодаева, Н.А. Тарасова, И.Е. Анимитца

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51
e-mail: Dogodaeva_Kate@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 25.05.10 Заключение совета экспертов: 05.06.10 Принято к публикации: 15.06.10

В данной работе исследована возможность процессов интеркаляции воды и изучен протонный перенос для квазиби-
нарного разреза $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$. Все исследуемые составы имеют структуру двойного перовскита. Установлено, что
при повышении концентрации меди происходит уменьшение параметра a .

С увеличением концентрации меди наблюдалось уменьшение значений общей проводимости. При увеличении содер-
жания меди (увеличение x) происходит снижение ионного и увеличение доли электронного переноса. Изучение транс-
портных свойств во влажной атмосфере показало, что все исследуемые фазы чувствительны к присутствию паров воды в
газовой фазе и способны проявлять протонную проводимость. Увеличение содержания меди приводит к снижению общей
проводимости вне зависимости от влажности атмосферы. Методом ИК-спектроскопии доказано, что увеличение содер-
жания меди приводит к уменьшению количества воды в образцах.

Ключевые слова: кислород-дефицитные перовскиты, электролиты, протонная проводимость, протонные дефекты.

PROCESS STUDYING OF INTERCALLATION WATERS AND ELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$

E.N. Dogodaeva, N.A. Tarasova, I.E. Animitsa

Ural State University
51 Lenin ave., Yekaterinburg, 620083, Russia
e-mail: Dogodaeva_Kate@mail.ru

Referred: 25.05.10 Expertise: 05.06.10 Accepted: 15.06.10

In the present work possibility of processes intercallation waters and proton conductivity for $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ is study. All
investigated samples has structure of double perovskite. It is established that at increase of concentration of copper there is a
reduction of parametre a .

With increase in concentration of copper reduction of values of the general conductivity was observed. At increase in the
maintenance of copper (increase x) occurs decrease ionic conductivity and increase in a share of electronic conductivity. Studying
of transport properties in wet atmosphere has shown that all investigated phases are sensitive to presence of water at a gas phase
and are capable to show proton conductivity. The increase in the maintenance of copper leads to decrease in the general
conductivity without dependence from humidity of atmosphere. By the IK-spectroscopy method it is proved that the increase in the
maintenance of copper leads to reduction of a quantity of water in samples.

Key words: oxygen deficient perovskites, electrolytes, proton conductivity, proton defects.

Екатерина Николаевна Догодаева

Сведения об авторе: Уральский государственный университет им. Горького, аспирант.

Основной круг научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.

Количество публикаций: 27.

Наталья Александровна Тарасова

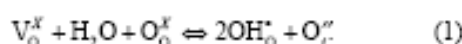
Сведения об авторе: Уральский государственный университет им. Горького, аспирант.

Основной круг научных интересов: высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.

Количество публикаций: 26.

Введение

Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением подрешетки кислорода представлены классом ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, а также твердыми растворами на их основе $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$), $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($0,23 \leq x \leq 0,47$), $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) с перовскитоподобной структурой [1–7]. Наличие структурных вакансий кислорода в данных фазах обеспечивает появление высокотемпературного протонного переноса благодаря возможности внедрения воды в структуру сложных оксидов по диссоциативному механизму. Используя квазихимический подход, данный процесс может быть описан следующим уравнением:



В результате локализации протона на атоме кислорода образуются гидроксо-группы OH^\bullet . Таким образом, варьируя концентрацию структурных вакансий кислорода и задавая концентрацию протонов (контролируя условия внешней среды: T , $p(\text{H}_2\text{O})$), появляется возможность регулировать уровень протонного переноса.

С кристаллохимической точки зрения, наличие вакансий кислорода означает образование структурных полиэдров с пониженным координационным числом (меньше шести). При внедрении воды в структуру сложного оксида происходит трансформация таких полиэдров в октаэдры:



Обратимость данного процесса предполагает возможность существования элемента в различном координационном окружении. Устойчивость же координационных полиэдров определяется природой атомов, образующих данные полиэдры. Поэтому остается актуальным вопрос о влиянии природы элементов, находящихся в составе сложного оксида, на процессы интеркаляции воды.

На сегодняшний момент с точки зрения высокотемпературного протонного переноса подробно описаны ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов, которые содержат элементы в устойчивых степенях окисления. В литературе имеются сведения о возможности замещения части позиций в В-подрешетке на медь. Например, в работах [8–9] описана область гомогенности для твердого раствора $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$; однако вопрос о реализации протонного транспорта рассмотрен не был. В рамках

представленной работы исследована возможность процессов интеркаляции воды и изучен протонный перенос для сложных оксидов из области гомогенности указанного твердого раствора, в частности для квазибинарного разреза $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$.

Экспериментальная часть

Образцы состава $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ ($0,14 < x < 0,55$) из области гомогенности твердого раствора $(\text{Sr}_{1-y}\text{Cu}_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ [11–12] были получены по стандартной керамической технологии из предварительно осушенных SrCO_3 , Nb_2O_5 и CuO квалификации «ос.ч.». Синтез проводился на воздухе при повышении температуры 800–1300 °C и многократных перетираниях (через каждые 100 °C) в агатовой ступке в среде этилового спирта. Общее время синтеза составило порядка 100 часов.

Структурная аттестация полученных образцов проводилась методом рентгенографического анализа на дифрактометре Bruker Advance D8 с использованием Cu K_α -излучения при напряжении 40 мВ и токе 40 мА в интервале $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и экспозицией 1 секунда на точку.

Для проведения электрических измерений образцы формировали в виде таблеток диаметром 10–12 мм. Прессование осуществляли на ручном прессе под давлением ~80 МПа. Спекание сформированных брикетов проводили при температуре 1400 °C в течение 24 часов. На предварительно подготовленную поверхность отожженных образцов наносили платиновые электроды, для приготовления которых использовали мелкодисперсную платиновую пасту, смешанную со спиртовым раствором канифоли. Вжигание электродов проводили на воздухе при 1100 °C в течение 2 часов. Плотность полученных образцов составила ~95–98%.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3 в диапазоне частот 10 Гц – 1 МГц. Измерения проводили двухконтактным методом. Для определения объемной составляющей общего сопротивления образца, полученные спектры импеданса обрабатывали с помощью пакета программ EQUIVCRT Bouskamp. Далее проводили расчет удельного значения электропроводности по формуле:

$$\sigma_\text{уд} = \frac{1}{R} \frac{l}{S}, \quad (3)$$

где l – толщина образца, см; S – площадь поверхности поперечного сечения, см^2 ; R – сопротивление образца, Ом.

Исследование электрических свойств проводили в атмосферах различной влажности. Для создания сухой атмосферы барботирующий воздух пропускали через концентрированный раствор серной кислоты, безводный CaCl_2 и порошкообразный P_2O_5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$ атм). Влажную атмосферу получали путем циркуляции воздуха через насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм). Для того чтобы избежать карбонизации керамики проводили удаление углекислого газа с помощью реактива «АСКАРИТ» (для сухой атмосферы) и 30% раствора NaOH (для влажной атмосферы).

Определение ионных чисел переноса проводили методом ЭДС [10]. Данный метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки, в которой в качестве электролита используется образец исследуемого вещества.

При реализации пароводяной концентрационной ячейки различные активности паров воды задавали путем барботирования воздуха через насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм) (внутреннее пространство) и через насыщенный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ атм) (наружное пространство). Контроль парциального давления паров воды осуществлялась с помощью датчика влажности N1H 3610 фирмы Honeywell.

Для реализации кислородной концентрационной ячейки использовали чистый кислород, находящийся в баллоне ($p_{\text{O}_2} = 1$ атм), и атмосферный воздух ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм). Поток газов регулировали с помощью ротаметров, скорость подачи газов составляла 1 л/мин. Методом ЭДС были определены средние значения чисел переноса. Далее при обсуждении результатов это указываться не будет. Максимальная относительная ошибка измерения чисел переноса составляла 15–20%.

Для идентификации природы кислородно-водородных группировок использовали метод ИК-спектроскопии. Спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в интервале частот 500 до 5000 cm^{-1} с приставкой диффузного отражения. Предварительно образцы подвергались гидратации, путем медленного охлаждения от 1000 °C до 200 °C в атмосфере влажного воздуха.

Результаты и обсуждение

Структурные данные

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что все исследуемые составы из области гомогенности твердого раствора с общей формулой $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ ($0,14 < x < 0,55$) характеризуются удвоенным перовскитным параметром, что говорит о преимущественно упорядоченном расположении атомов в В-подрешетке. Данные фазы изоструктурны двойному перовскиту $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

На рис. 1 представлена зависимость параметра элементарной кубической ячейки от содержания ме-

ди в твердом растворе $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$. Как видно, при повышении концентрации меди происходит уменьшение параметра a , что согласуется с фактом введения в В-подрешетку атомов меди с меньшим радиусом ($r(\text{Sr}^{2+}) = 1,18 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}^{2+}) = 0,73 \text{ \AA}$) [11].

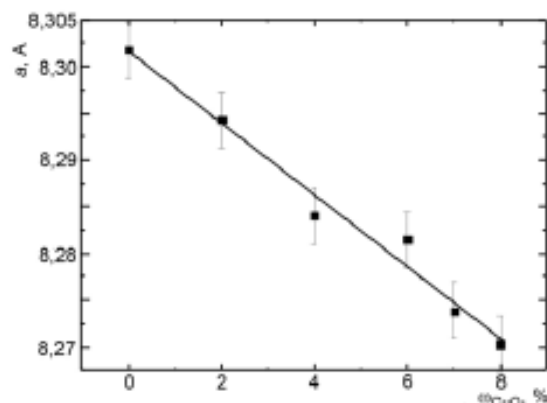


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки a от содержания оксида меди
Fig. 1. Dependence of parameter of elementary cell vs. composition

Электропроводность и числа переноса

Для выяснения природы и типа носителей были проведены исследования транспортных свойств в атмосферах различной влажности. На рис. 2 представлены полтермы общей проводимости для всех исследуемых составов в сухой атмосфере. Из представленных данных видно, что с увеличением концентрации меди происходит уменьшение значений общей проводимости. Данный факт может быть связан с падением подвижности носителей, поскольку при увеличении содержания меди объем элементарной кубической ячейки уменьшается.

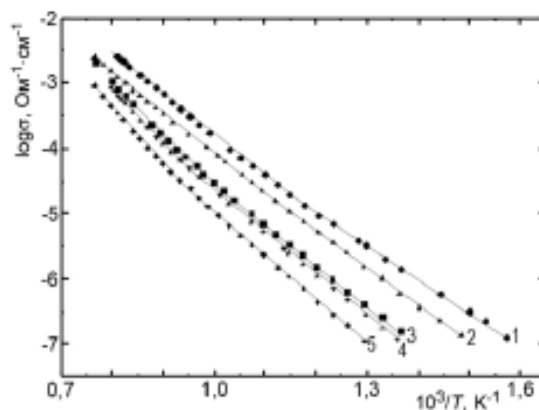


Рис. 2. Температурные зависимости общей проводимости, полученные в сухой атмосфере для составов из области гомогенности $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$, где x : 1 – 0,14; 2 – 0,29; 3 – 0,42; 4 – 0,48; 5 – 0,55
Fig. 2. Temperature dependences of total conductivity in dry atmosphere for compositions from homogeneity range $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$, where x : 1 – 0,14; 2 – 0,29; 3 – 0,42; 4 – 0,48; 5 – 0,55

Для разделения общей проводимости на составляющие были проведены измерения ионных чисел переноса. Температурные зависимости ионных чисел переноса в сухой атмосфере представлены на рис. 3. Как видно, для всех исследуемых составов наблюдается типичная тенденция уменьшения ионных чисел переноса с повышением температуры.

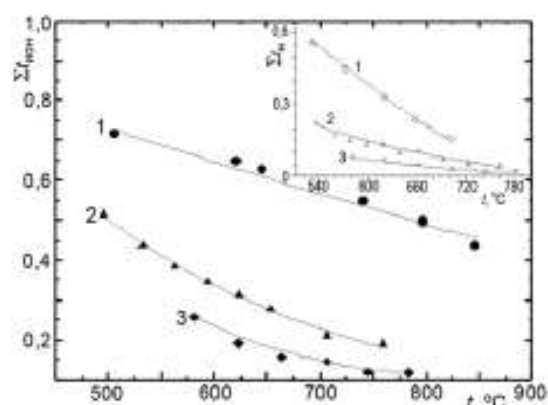


Рис. 3. Температурные зависимости кислородно-ионных (закрытые значки) и протонных (открытые значки) чисел переноса для составов: 1 – $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$; 2 – $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$; 3 – $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$
Fig. 3. Temperature dependences of oxygen-ionic (the closed signs) and proton (open signs) transport numbers for compositions: 1 – $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$; 2 – $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$; 3 – $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$

Температурные зависимости общей, ионной и электронной проводимостей для составов $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ и $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ представлены на рис. 4. Рассчитанные значения энергии активации составили 1,08 эВ и 1,44 эВ (рис. 4) для ионного и электронного переноса, соответственно.

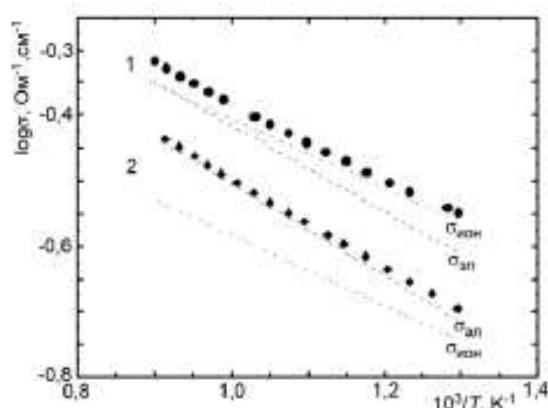


Рис. 4. Температурные зависимости общей, ионной и электронной проводимостей для составов $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (1) и $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (2)
Fig. 4. Temperature dependences of the total, ionic and electronic conductivities for compositions $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (1) and $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (2)

Концентрационные зависимости величины ионной составляющей проводимости представлены на рис. 5, а). Из представленных данных видно, что в ряду ис-

следуемых составов при увеличении содержания меди (увеличение x) происходит снижение ионного и увеличение доли электронного переноса. Таким образом, можно говорить об исследуемых фазах как о смешанных ионно-электронных проводниках.

Для изучения возможности протонного транспорта в данных фазах были проведены исследования общей проводимости во влажной атмосфере. Температурные зависимости общей проводимости, полученные в атмосферах различной влажности, для составов $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ и $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ представлены на рис. 6. Видно, что при температурах ниже 700 °С наблюдается увеличение общей электропроводности во влажной атмосфере по сравнению с сухой. Аналогичные зависимости наблюдались для всех составов из области гомогенности твердого раствора $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$.

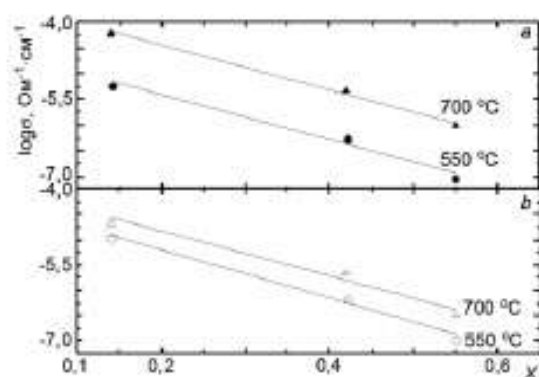


Рис. 5. Концентрационные зависимости ионной (а) и протонной (б) составляющих проводимости
Fig. 5. Concentration dependences of ionic (a) and proton (b) conductivities

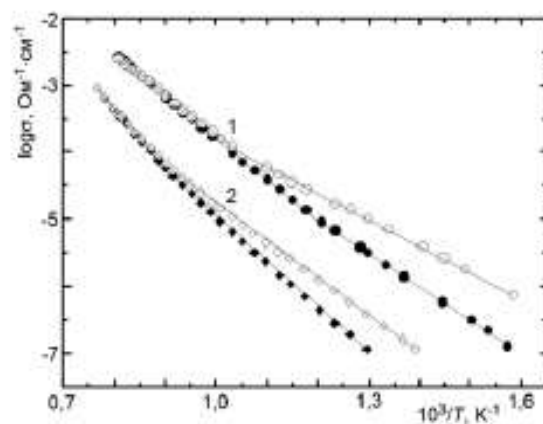


Рис. 6. Температурные зависимости общей проводимости в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые) атмосферах для составов $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (1) и $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (2)
Fig. 6. Temperature dependences of the total conductivity in dry (closed signs) and wet (opened signs) atmospheres for compositions $\text{Sr}_{5,66}\text{Cu}_{0,14}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (1) and $\text{Sr}_{5,25}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$ (2)

Основываясь на полученных данных, были получены изотермы общей проводимости в сухой и влажной атмосферах в зависимости от содержания

меди в исследуемых образцах (рис. 7). Видно, что все исследуемые фазы чувствительны к присутствию паров воды в газовой фазе и способны проявлять протонную проводимость. Увеличение содержания меди приводит к снижению общей проводимости вне зависимости от влажности атмосферы.

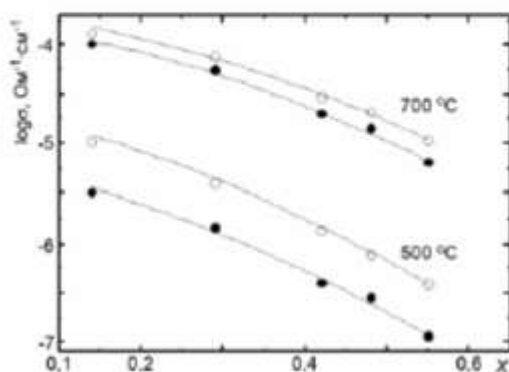


Рис. 7. Изотермы проводимости в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые) атмосферах в зависимости от содержания меди (x)
Fig. 7. Conductivity isotherms in dry (closed signs) and wet (opened signs) atmospheres vs. composition

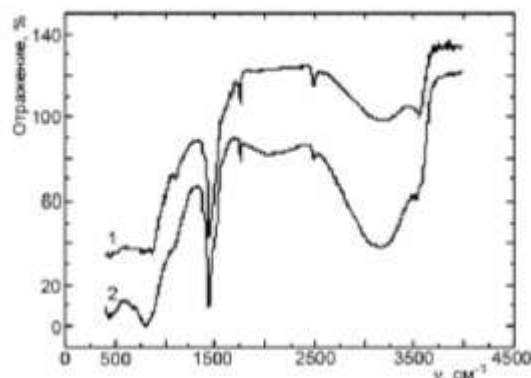


Рис. 8. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Sr}_{0.91}\text{Cu}_{0.20}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.3}$ (1), $\text{Sr}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.3}$ (2)
Fig. 8. IR-spectra of hydrated samples $\text{Sr}_{0.91}\text{Cu}_{0.20}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.3}$ (1), $\text{Sr}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.3}$ (2)

На рис. 3 представлены температурные зависимости протонных чисел переноса для трех исследуемых составов. Для всех фаз с увеличением температуры наблюдается снижение доли протонного переноса. С увеличением концентрации меди уменьшается как доля протонной проводимости, так и ее величина (рис. 5, б).

Чтобы выяснить, связан ли этот факт с уменьшением концентрации протонов, были сняты спектры ИК для гидратированных образцов. Для полуколичественной оценки содержания интеркалируемой воды были получены спектры для одинаковых по массе образцов. Присутствие кислородно-водородных группировок в структуре сложного оксида однозначно подтверждается наличием полос поглощения в области валентных $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ и деформационных колебаний $1400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 8). Сравнительный анализ

показывает, что увеличение содержания меди приводит к уменьшению количества воды в образцах. Таким образом, часть позиций кислородной подрешетки оказалась недоступной для внедрения воды. Вероятно, присутствие меди в В-подрешетке приводит к формированию устойчивых полндров с к.ч. 4, возможно с квадратной координацией, характерной для меди. При диссоциативном внедрении воды из газовой фазы они не трансформируются в октаэдры. Поэтому с увеличением концентрации меди уменьшается общая концентрация протонов и, как следствие, протонная проводимость.

Таким образом, все составы из области гомогенности твердого раствора $\text{Sr}_{0.9-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ являются смешанными ионно-электронными проводниками. С увеличением содержания меди наблюдается снижение общей проводимости, как в сухой, так и во влажной атмосферах. Снижение величины протонной проводимости можно связать с уменьшением количества интеркалируемой воды в структуру сложного оксида.

ИИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы»

Список литературы

1. Glöckner R., Neiman A., Larring Y., Norby T. Protons in $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-3x/2}$ perovskite // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 125. P. 369.
2. Animitsa I., Neiman A., Sharafutdinov A., Nochrin S. Strontium tantalates with perovskite-related structure // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136–137. P. 265.
3. Анимитса И.Е., Нейман А.Я., Шарафутдинов А.Р., Казакова М.Г. Высокотемпературное взаимодействие с водой и проводимость танталатов стронция с перовскитоподобной структурой // *Электрохимия*. 2001. Т. 37, № 3. С. 305.
4. Animitsa I., Norby T., Marion S., Glöckner R., Neiman A. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 145, No. 1–4. P. 357.
5. Colomban Ph., Romain F., Neiman A., Animitsa I. Double perovskites with oxygen structural vacancies: Raman spectra, conductivity and water uptake // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 145, No. 1–4. P. 339.
6. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Korona D., Sharafutdinov A. Chemical diffusion of water in the double perovskites $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ and $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2363.
7. Анимитса И.Е., Нейман А.Я., Кочетова Н.А., Корона Д.В. Внутрифазная химическая диффузия воды в $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // *Электрохимия*. 2006. Т. 42, № 4. С. 361.
8. Сиротиникин В.П., Дроздова Н.М. Фазовые соотношения в системе $\text{SrO-CuO-Nb}_2\text{O}_5$ в области больших содержаний оксида стронция // *Журнал неорг. химии*. 1993. Т. 38, № 11. С. 1912–1913.
9. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М., Симонов В.В. Закономерности синтеза твердых растворов в системе $\text{SrCO}_3\text{-CuO-Nb}_2\text{O}_5$ // *Журнал неорганической химии*. 1994. Т. 39, № 9. С. 1561–1564.
10. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Зубанкова Д.С. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС // *Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР*, 1990. С. 58–62.
11. Shannon R.D., Prewitt C.T. // *Acta Crystallographica*, 1976. A32. P. 751–767.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в рамках концепции водородной энергетики особую значимость приобретают электрохимические способы прямого преобразования энергии топлива в электрическую энергию. Поэтому важной материаловедческой задачей является поиск перспективных материалов, обладающих химической и механической стабильностью в широком диапазоне температур и активностей кислорода, с регулируемой величиной электронной составляющей проводимости при сохранении необходимого уровня ионного транспорта, а также разработка способов сочленения материалов в виде газоплотных и пористых покрытий.

Одним из примеров таких материалов являются структурно-разупорядоченные перовскитоподобные фазы ABO_{3-x} , характеризующиеся значительными вариациями параметра x , т.е., степени некомплектности кислородной подрешетки. Круг объектов из этого диапазона составов может быть значителен, так как допускаются различные зарядовые комбинации элементов А- и В-подрешеток. Кроме того, возможно усложнение составов при создании многоподрешеточных структур, например, при введении в В-подрешетку разноразмерных или разнозарядных элементов, что может приводить к возникновению сверхструктур и различным видам упорядочений. Таким образом, регулируя эти параметры, можно выявить критерии, позволяющие установить оптимальные концентрации вакансий кислорода при их статистическом расположении. Если в условиях сухой атмосферы такие соединения обычно проявляют кислородно-ионную проводимость, то при высокотемпературной обработке в атмосфере, содержащей водород или пары воды, в структуре данных фаз формируются протонные (водородные) дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости. В рамках этой стратегии будет проведен обширный синтез новых составов, способных быстрому как кислородно-ионному транспорту, так и протонному. Такая бифункциональность с точки зрения вида носителя делает такие фазы весьма многообещающими в прикладном аспекте.

В рамках научно-исследовательской работы по проекту проведено комплексное исследование транспортных свойств структурно-разупорядоченных перовскитов. Изучена общая проводимость фаз при вариации T , pO_2 , pH_2O . Проведена ее дифференциация на составляющие. Осуществлены измерения на переменном и постоянном токе. Определены числа переноса носителей заряда с использованием метода ЭДС и путем расчета парциальных проводимостей из зависимостей «проводимость- pO_2 - pH_2O ». Установлена природы взаимовлияния кислородной протонной и катионной подсистем на формирование доминирующего типа проводимости

Проведены испытания опытных образцов мембран в составе топливного элемента: сняты вольтамперные характеристики, оценена устойчивость керамических материалов и

стабильность работы во времени. Проведены ресурсные испытания газового сенсора на H_2O .

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований исследована физико-химия структурно-разупорядоченных перовскитов и материалов с целевыми свойствами на их основе. Проведены обобщение и оценка результатов исследований. Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Основные результаты опубликованы журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы»

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Калякин А.С. Электроперенос в двойных молибдатах и вольфраматах со структурой шеелита [Текст]: дис. ... канд. хим. наук. –Свердловск. - 1985. - 185с.
2. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложение. [Текст]/ А.Вест // М. Мир .- 1988. - Т.2. - 334с.
3. Методы высокотемпературной электрохимии. Методическое руководство. [Текст]/ Екатеринбург: УрГУ. - 1996.
4. Аржанников В.А. Кислородопроницаемость и электрохимические свойства твердых оксидных электролитов и электродных материалов. [Текст]: дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск. - 1985. - 127с.
5. Горелов В.П. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС [Текст]/ В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, Д.С. Зубанкова // Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР. - 1990. - С.58-62.
6. R. Glockner. Protons in $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-3x/2}$ perovskite [Text] / Glockner R., Neiman A., Larring Y., Norby T.. // Solid State Ionics. - 1999. - V.125. - P.369-376.
7. Кочетова Н.А. Электроперенос в двойных перовскитах на основе ниобатов и танталатов ШЗМ с природной некомплектностью кислородной подрешетки [Текст]: дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург. - 2006. - 198с.
8. Arachi Y. Oxygen-deficient perovskite compounds with oxide ion conduction [Text] / Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi. // Solid State Ionics. - 2000. - V.135. - P.757-760.
9. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. [Текст] / В.Н. Чеботин. // М.: Наука. – 1989. - 208с.
10. И.Е. Анимица. Процессы гидратации и протонный транспорт в твердых растворах на основе Ba_2CaWO_6 [Текст]/ Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Денисова Т.А., Журавлев Н.А., Бакланова И.В. // Екатеринбург: УрГУ, УрО РАН, - 2006. - 21с.